

细叶十大功劳茎水提取物脂溶性部位的化学成分研究

崔泽旭¹, 徐 崑¹, 杨秀伟^{1*}, 李伏君², 龚 云², 刘逆夫², 张 鹏²

1. 北京大学药学院 天然药物学系, 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191

2. 株洲千金药业股份有限公司, 湖南 株洲 412003

摘 要: **目的** 研究细叶十大功劳 *Mahonia fortunei* 茎水提取物脂溶性部位的化学成分。**方法** 采用硅胶、高效液相色谱等柱色谱方法进行分离纯化, 通过化合物的谱学数据鉴定其结构。**结果** 从细叶十大功劳茎水提取物的醋酸乙酯可溶部位分离出 38 个化合物, 分别鉴定为麦芽酚(1)、3-羟基-4-甲氧基苯乙醇(2)、紫丁香基乙酮(3)、1-羟基-3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮(4)、 α -羟基丁香丙酮(5)、紫堇定(6)、浙贝素(7)、香草酸(8)、丁香酸(9)、降氧化北美黄连次碱(10)、(+)-丁香脂素(11)、表丁香脂素(12)、五味子醇甲(13)、新海胆灵 A(14)、8-氧化药根碱(15)、8-氧化小檗碱(16)、5-羟基麦芽酚(17)、5-羟基吡啶-2-甲酸甲酯(18)、吐叶醇(19)、2,3-二羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮(20)、马齿苋酰胺 E(21)、石菖蒲碱 A(22)、5-表石菖蒲碱 A(23)、5-(甲氧基甲基)-1*H*-吡咯-2-甲醛(24)、(+)-南烛木树脂酚(25)、(-)-开环异落叶松脂素(26)、刺五加酮(27)、原儿茶酸(28)、腺苷(29)、3,4,5-三甲氧基苯基-1-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(30)、2-(4-羟基-3-甲氧基苯基) 乙基-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(31)、扭旋马先蒿苷 B(32)、虎皮楠苷(33)、(+)-丁香脂素-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(34)、表丁香脂素-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(35)、小檗碱(36)、3,4,5-三甲氧基苯基-(6'-*O*-紫丁香酰基)-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(37)、红景天苷(38)。**结论** 化合物 3~7、13~15、17~19、21~27、29、31、33 和 38 为首次从该属植物中分离得到, 并且首次报道了化合物 15 的核磁共振数据。

关键词: 细叶十大功劳; 小檗科; 生物碱; 木脂素; 生物活性物质基础; 8-氧化药根碱

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)01-0080-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.01.011

Chemical constituents of lipophilic parts in water extract from stem of *Mahonia fortunei*

CUI Ze-xu¹, XU Wei¹, YANG Xiu-wei¹, LI Fu-jun², GONG Yun², LIU Ni-fu², ZHANG Peng²

1. State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Department of Natural Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

2. Zhuzhou Qianjin Pharmaceutical Co., Ltd., Zhuzhou 412003, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of lipophilic parts in water extracts from the stem of *Mahonia fortunei*. **Methods** The compounds were isolated and purified by repeated column chromatography on silica gel and high performance liquid chromatography, and their structures were determined by spectroscopic data analysis. **Results** Thirty-eight compounds were obtained from lipophilic parts in water extracts from the stem of *M. fortunei* and identified as maltol (1), 3-hydroxy-4-methoxyphenylethanol (2), syringylethanone (3), 1-hydroxy-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone (4), α -hydroxypropiosyringone (5), corydaldine (6), zhebeiresinol (7), vanillic acid (8), springic acid (9), noroxyhydrastinine (10), (+)-syringaresinol (11), episyringaresinol (12), schisandrin (13), neoechinulin A (14), 8-oxyjatrorrhizine (15), 8-oxyberberine (16), 5-hydroxymaltol (17), methyl-5-hydroxy-2-pyridinecarboxylate (18), vomifoliol (19), 2,3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone (20), oleracein E (21), acortatarin A (22), 5-*epi*-acortatarin A (23), 5-(methoxymethyl)-1*H*-pyrrole-2-carbaldehyde (24), (+)-lyoniresinol (25), (-)-secoisolariciresinol (26), ciwujiatone (27), protocathechuic acid (28), adenosine (29), 3,4,5-trimethoxyphenyl-1-*O*- β -D-glucopyranoside (30), 2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) ethyl-*O*- β -D-glucopyranoside (31), tortoside B (32), oldhamioside (33), (+)-syringaresinol-4'-*O*- β -D-glucopyranoside (34), episyringaresinol-4'-*O*- β -D-glucopyranoside (35), berberine (36), 3,4,5-

收稿日期: 2017-10-21

基金项目: 国家发改委-国家中医药局“中药标准化建设——妇科千金片/胶囊标准化建设”(ZYBZH-C-HUN-21)

作者简介: 崔泽旭, 男, 硕士研究生, 主要从事中草药生物活性物质基础研究。

*通信作者 杨秀伟, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事中药有效物质基础和药物代谢研究。Tel: (010)82801569 E-mail: xwyang@bjmu.edu.cn

trimethoxyphenyl-(6'-*O*-syringoyl)-*O*- β -*D*-glucopyranoside (37), and salidoside (38), respectively. **Conclusion** Compounds 3—7, 13—15, 17—19, 21—27, 29, 31, 33, and 38, are isolated from the genus *Mahonia* for the first time. Moreover, the nuclear magnetic resonance data of compound 15 is assigned for the first time.

Key words: *Mahonia fortunei* (Lindl.) Fedde; Berberidaceae; alkaloides; lignans; bioactive substance foundation; 8-oxyjatrorrhizine

细叶十大功劳为小檗科植物 *Mahonia fortunei* (Lindl.) Fedde, 药用干燥茎, 为《中国药典》2015年版收载的功劳木 *Mahoniae Caulis* 的基原植物之一^[1], 始载于《植物名实图考》, 具有清热燥湿、泻火解毒之功效; 用于湿热泻痢、黄疸尿毒、目赤肿痛、胃火牙痛、疮疖痈肿。细叶十大功劳是复方制剂妇科千金片和妇科千金胶囊的组方药味之一。中药物基础研究是中药继承、发展、创新的关键科学问题^[2]。虽然已有报道印度产细叶十大功劳树干含欧洲小檗碱 (oxyacanthine)、小檗胺 (berbamine)、药根碱 (jatrorrhizine)、小檗碱 (berberine)、巴马汀 (palmatine)^[3], 从茎分离鉴定出抗水稻细菌性条斑病 *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzicola* 有效物质小檗碱和药根碱^[4], 未见其他报道。本课题组开展了细叶十大功劳的系统研究, 从其茎水提取物的醋酸乙酯可溶部位分离鉴定了 38 个化合物, 其中 22 个为首次从该属植物中分离得到, 并且首次报道了化合物 15 的核磁共振波谱数据。

1 仪器与材料

MDS SCIEX API QSTAR 型质谱仪 (ESI-TOF-MS; Applied Biosystems/MDS Sciex., Foster, CA, 美国) 和 Finnigan TRACE 2000 型质谱仪 (EI-MS; Thermo Finnigan Inc., San Jose, CA, 美国); Bruker AV III 400 型核磁共振波谱仪 (Bruker BioSpin AG Facilities, Fällanden, 瑞典); 反相制备高效液相色谱 (RP-SP-HPLC) 为 CXTH 3000 HPLC 仪系统 (北京创新通恒科技有限公司), 配置 P3050 二元泵、UV3000 检测器、CXTH-3000 色谱工作站; 色谱柱为 Phenomenex Prodigy ODS (21.2 mm $\times$ 250 mm, 10 μ m; Phenomenex Inc., Torrance, CA, 美国); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板 (TLC) 分别为青岛海洋化工厂和德国 Merck 公司产品; 200~300 目柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为瑞典 Pharmacia 公司产品; 分析纯乙醇、甲醇、醋酸乙酯、三氯甲烷、环己烷、丙酮等为北京化工厂产品; 色谱纯甲醇和乙腈为美国 Fisher Chemical 公司产品。

细叶十大功劳茎于 2016 年 11 月采自云南楚雄

自治区, 经株洲千金药业股份有限公司标本室丁小明主管鉴定为小檗科十大功劳属植物细叶十大功劳 *Mahonia fortunei* (Lindl.) Fedde 的干燥茎, 凭证标本 (20160001) 存放于株洲千金药业股份有限公司质量部标本室和北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室。

2 提取与分离

细叶十大功劳茎干燥粉末 (30 kg) 用 5 倍量水煎煮 2 次, 每次 2 h, 减压回收水, 真空干燥, 得到 460 g 提取物 (收率 1.53%)。取 450 g 提取物分散于 750 mL 水中, 用 3 倍量的醋酸乙酯萃取 10 次, 得到醋酸乙酯可溶部位 25 g。将其用硅胶柱色谱分离, 三氯甲烷-甲醇 (100:1、50:1、20:1、10:1、4:1、0:1) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同或类似组分得到 5 个流分 Fr. 1~5。Fr. 1 (3.1 g) 经反相硅胶柱色谱, 甲醇-水 (30%~100%) 梯度洗脱, 得到 4 个流分 Fr. 1.1~1.4。Fr. 1.1 (2 g) 经正相硅胶柱色谱, 用环己烷-醋酸乙酯 (3:1、1:1) 洗脱, 得到 7 个流分 Fr. 1.1.1~1.1.7。Fr. 1.1.3 (130 mg) 经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水 (12:88, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 203 nm) 洗脱, 得到化合物 1 (t_R =20 min, 4 mg)、2 (t_R =45 min, 14 mg) 和 3 (t_R =100 min, 10 mg)。Fr. 1.1.4 (50 mg) 经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水 (12:88, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 203 nm) 洗脱, 得到化合物 4 (t_R =25 min, 2 mg)、5 (t_R =52 min, 4 mg) 和 6 (t_R =80 min, 7 mg)。Fr. 1.1.5 (230 mg) 经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水 (20:80, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 203 nm) 洗脱, 得到化合物 7 (t_R =30 min, 6 mg)。Fr. 1.1.6 (280 mg) 经正相硅胶柱色谱, 环己烷-醋酸乙酯 (10:3) 洗脱, 得到化合物 8 (95 mg) 和 9 (55 mg)。Fr. 1.2 (580 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱, 再经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水 (25:75, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 226 nm) 洗脱, 得到化合物 10 (t_R =15 min, 9 mg)、11 (t_R =56 min, 35 mg) 和 12 (t_R =76 min, 8 mg)。Fr. 1.3 (150 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱, 再经 RP-SP-HPLC 纯化,

乙腈-水(37:63, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 226 nm)洗脱, 得到化合物 **13** ($t_R=26$ min, 12 mg)、**14** ($t_R=30$ min, 13 mg) 和 **15** ($t_R=84$ min, 4 mg)。Fr. 1.4(150 mg)经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水(45:55, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 340 nm)洗脱, 得到化合物 **16** ($t_R=35$ min, 22 mg)。Fr. 2 (5.7 g)经反相硅胶柱色谱, 甲醇-水(10%~100%)梯度洗脱, 得到 6 个流分 Fr. 2.1~2.6。Fr. 2.1 (1.3 g)经正相硅胶柱色谱, 环己烷-醋酸乙酯(2:1)洗脱, 再经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水(5:95, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 203 nm)洗脱, 得到化合物 **17** ($t_R=45$ min, 16 mg)。Fr. 2.2 (1 g)经正相硅胶柱色谱, 用环己烷-醋酸乙酯(2:1、1:1、0:1)梯度洗脱, 得到 4 个流分 Fr. 2.2.1~2.2.4。Fr. 2.2.2 (230 mg)经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水(12:88, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 203 nm)洗脱, 得到化合物 **18** ($t_R=21$ min, 3 mg) 和 **19** ($t_R=63$ min, 6 mg)。Fr. 2.2.3 (280 mg)经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水(8:92, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 280 nm)洗脱, 得到化合物 **20** ($t_R=40$ min, 10 mg)、**21** ($t_R=67$ min, 16 mg)、**22** ($t_R=80$ min, 7 mg) 和 **23** ($t_R=130$ min, 18 mg)。Fr. 2.3 (550 mg)经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱, 再经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水(14:86, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 203 nm)洗脱, 得到化合物 **24** ($t_R=70$ min, 11 mg) 和 **25** ($t_R=95$ min, 9 mg)。Fr. 2.4 (700 mg)经正相硅胶柱色谱, 三氯甲烷-醋酸乙酯(1:1)洗脱, 再经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水(20:80, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 203 nm)洗脱, 得到化合物 **26** ($t_R=50$ min, 4 mg) 和 **27** ($t_R=64$ min, 28 mg)。Fr. 3 (7.8 g)经反相硅胶柱色谱, 甲醇-水(10%~100%)梯度洗脱, 得到 6 个流分 Fr. 3.1~3.6。Fr. 3.1 (2.8 g)经正相硅胶柱色谱, 环己烷-醋酸乙酯(5:1)洗脱, 得到化合物 **28** (73 mg)。Fr. 3.2 (590 mg)经正相硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇(50:1)洗脱, 再经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水(7:93, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 203 nm)洗脱, 得到化合物 **29** ($t_R=15$ min, 14 mg)、**30** ($t_R=56$ min, 48 mg) 和 **31** ($t_R=75$ min, 12 mg)。Fr. 3.4 (520 mg)经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱, 再经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水(14:86, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 203 nm)洗脱, 得到化合物 **32** ($t_R=97$ min, 4 mg) 和 **33**

($t_R=110$ min, 5 mg)。Fr. 3.5 (1.14 g)经正相硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇(1:0、10:1、3:1、1:1、0:1)梯度洗脱, 得到 5 个流分 Fr. 3.5.1~3.5.5。Fr. 3.5.2 (900 mg)经 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱, 再经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水(16:84, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 203 nm)洗脱, 得到化合物 **34** ($t_R=58$ min, 110 mg) 和 **35** ($t_R=76$ min, 21 mg)。Fr. 3.5.4 (200 mg)经正相硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-丙酮(1:20)洗脱, 得到化合物 **36** (120 mg)。Fr. 3.6 (2 g)经正相硅胶柱色谱, 环己烷-醋酸乙酯(1:1)洗脱, 再经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水(20:80, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 203 nm)洗脱, 得到化合物 **37** ($t_R=65$ min, 6 mg)。Fr. 4 (3.8 g)经反相硅胶柱色谱, 甲醇-水(10%~100%)梯度洗脱, 得到 6 个流分 Fr. 4.1~4.6。Fr. 4.1 (1.26 g)经正相硅胶柱色谱, 醋酸乙酯洗脱, 再经 RP-SP-HPLC 纯化, 乙腈-水(6:94, 体积流量 8 mL/min, 检测波长 203 nm)洗脱, 得到化合物 **38** ($t_R=54$ min, 6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末; EI-MS m/z : 126 $[M]^+$, 97; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.70 (1H, d, $J=5.2$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J=5.2$ Hz, H-5), 2.36 (3H, s, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 173.1 (C-4), 154.4 (C-6), 148.8 (C-2), 143.4 (C-3), 113.0 (C-5), 14.4 (C-7)。NMR 数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为麦芽酚。

化合物 **2**: 白色粉末; EI-MS m/z : 168 $[M]^+$, 137; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.81 (1H, s, H-2), 6.80 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.71 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6), 5.64 (1H, s, 3-OH), 3.87 (3H, s, 4-OCH₃), 3.82 (2H, t, $J=6.2$ Hz, H-8), 2.78 (2H, t, $J=6.2$ Hz, H-7), 1.44 (1H, s, 8-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 145.8 (C-3), 145.4 (C-4), 131.8 (C-1), 120.6 (C-6), 115.2 (C-2), 110.9 (C-5), 63.8 (C-8), 56.2 (-OCH₃), 38.7 (C-7)。以上波谱数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为 3-羟基-4-甲氧基苯乙醇。

化合物 **3**: 白色粉末; EI-MS m/z : 196 $[M]^+$, 181, 153; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.24 (2H, s, H-2, 6), 5.98 (1H, brs, 4-OH), 3.94 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 2.57 (3H, s, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.7 (C-7), 146.9 (C-3, 5), 139.9 (C-4), 129.0 (C-1), 105.9 (C-2, 6), 56.6 (3, 5-OCH₃), 26.4 (C-8)。以上数

据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为紫丁香基乙酮。

化合物 **4**: 棕色粉末; EI-MS m/z : 196 $[M]^+$, 151, 137; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.88 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.71 (2H, m, H-2, 6), 5.58 (1H, s, 2-OH), 4.29 (2H, d, J = 3.6 Hz, H-9), 3.89 (3H, s, -OCH₃), 3.65 (2H, s, H-7), 2.99 (1H, t, J = 3.6 Hz, 9-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 207.8 (C-8), 146.9 (C-3), 145.3 (C-4), 124.5 (C-1), 122.4 (C-6), 114.9 (C-5), 111.7 (C-2), 67.6 (C-9), 56.1 (-OCH₃), 45.7 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为 1-羟基-3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮。

化合物 **5**: 淡黄色粉末; EI-MS m/z : 226 $[M]^+$, 181, 153; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.21 (2H, s, H-2, 6), 6.04 (1H, s, 4-OH), 5.11 (1H, m, H-8), 3.97 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.78 (1H, d, J = 6.8 Hz, 8-OH), 1.46 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.9 (C-7), 147.2 (C-3, 5), 140.7 (C-4), 124.8 (C-1), 106.3 (C-2, 6), 69.0 (C-8), 56.8 (3, 5-OCH₃), 23.0 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为 α -羟基丁香丙酮。

化合物 **6**: 淡黄色粉末; EI-MS m/z : 207 $[M]^+$, 178, 163, 150, 135; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.57 (1H, s, H-8), 6.67 (1H, s, H-5), 6.08 (1H, brs, NH), 3.92 (6H, s, 6, 7-OCH₃), 3.55 (2H, td, J = 6.6, 2.4 Hz, H-3), 2.93 (2H, t, J = 6.6 Hz, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.5 (C-1), 152.4 (C-6), 148.2 (C-7), 132.7 (C-4a), 121.5 (C-8a), 110.4 (C-8), 109.8 (C-5), 56.3 (6-OCH₃), 56.2 (7-OCH₃), 40.7 (C-3), 28.2 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为紫堇定。

化合物 **7**: 黄色粉末; EI-MS m/z : 280 $[M]^+$, 249, 182, 167; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.95 (2H, s, H-2, 6), 4.85 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-7), 4.49 (1H, m, H-12 α), 4.46 (1H, m, H-9 α), 4.42 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-12 β), 4.37 (1H, dd, J = 8.5, 3.4 Hz, H-9 β), 3.84 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.65 (1H, m, H-10), 3.28 (1H, m, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 179.3 (C-14), 149.8 (C-3, 5), 138.1 (C-4), 130.6 (C-1), 105.1 (C-2, 6), 87.3 (C-7), 70.8 (C-12), 70.8 (C-9), 56.9 (3, 5-OCH₃), 49.3 (C-11), 47.1 (C-10)。NMR 数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为浙贝素。

化合物 **8**: 白色粉末; EI-MS m/z : 168 $[M]^+$, 153,

125, 97; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 7.55 (1H, s, H-2), 6.84 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 3.87 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 170.1 (C-7), 152.5 (C-4), 148.5 (C-3), 125.2 (C-6), 123.1 (C-1), 115.8 (C-2), 113.7 (C-5), 56.3 (-OCH₃)。NMR 数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为香草酸。

化合物 **9**: 白色粉末; EI-MS m/z : 198 $[M]^+$, 183, 127, 109; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.33 (2H, s, H-2, 6), 3.88 (6H, s, 3, 5-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 170.0 (C-7), 148.8 (C-3, 5), 141.7 (C-4), 122.0 (C-1), 108.4 (C-2, 6), 56.8 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为丁香酸。

化合物 **10**: 黄色粉末; EI-MS m/z : 191 $[M]^+$, 162, 134; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.33 (1H, s, H-8), 6.76 (1H, s, H-5), 6.00 (2H, s, -OCH₂O-), 3.44 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-3), 2.88 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 168.0 (C-1), 152.5 (C-6), 148.3 (C-7), 136.8 (C-4a), 123.6 (C-8a), 108.4 (C-8), 108.0 (C-5), 103.1 (-OCH₂O-), 40.9 (C-3), 29.1 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为降氧化北美黄连次碱。

化合物 **11**: 黄色粉末; EI-MS m/z : 418 $[M]^+$, 181, 167; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.56 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 5.71 (2H, s, 4, 4'-OH), 4.71 (2H, d, J = 3.2 Hz, H-7, 7'), 4.26 (2H, t, J = 7.2 Hz, Ha-9, 9'), 3.88 (2H, dd, J = 9.6, 2.0 Hz, Hb-9, 9'), 3.84 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃), 3.07 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 147.2 (C-3, 3', 5, 5'), 134.3 (C-4, 4'), 132.0 (C-1, 1'), 102.7 (C-2, 2', 6, 6'), 86.0 (C-7, 7'), 71.8 (C-9, 9'), 56.3 (3, 3', 5, 5'-OCH₃), 54.3 (C-8, 8')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为 (+)-丁香脂素。

化合物 **12**: 黄色粉末; EI-MS m/z : 418 $[M]^+$, 181, 167; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.60 (2H, s, H-2', 6'), 6.58 (2H, s, H-2, 6), 5.54 (1H, s, 4'-OH), 5.52 (1H, s, 4-OH), 4.85 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-7), 4.41 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-7'), 4.13 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-9'a), 3.89 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃), 3.86 (2H, m, H-9a, 9'b), 3.32 (2H, m, H-8, 9b), 2.90 (1H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 147.3 (C-3', 5'), 147.1 (C-3, 5), 134.5 (C-4'), 133.8 (C-4), 132.3 (C-1'), 129.6 (C-1), 102.9 (C-2', 6'), 102.4 (C-2, 6), 88.0 (C-7'), 82.3

(C-7), 71.1 (C-9'), 69.8 (C-9), 56.5 (3, 3', 5, 5'-OCH₃), 54.7 (C-8'), 50.2 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为表丁香脂素。

化合物 **13**: 黄色粉末; EI-MS m/z : 432 [M]⁺, 358, 330; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.61 (1H, s, H-4), 6.54 (1H, s, H-11), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃), 3.89 (9H, s, 2, 12, 13-OCH₃), 3.59 (3H, s, 14-OCH₃), 3.58 (3H, s, 1-OCH₃), 2.66 (1H, m, H-6a), 2.65 (1H, m, H-9a), 2.38 (1H, m, H-6b), 2.37 (1H, m, H-9b), 1.88 (1H, m, H-8), 1.26 (3H, s, H-17), 0.82 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 152.5 (C-3), 152.2 (C-1), 152.0 (C-12), 151.7 (C-14), 140.9 (C-2), 140.3 (C-13), 134.0 (C-10), 131.9 (C-5), 124.3 (C-16), 122.9 (C-15), 110.5 (C-11), 110.1 (C-4), 72.0 (C-7), 61.1 (2, 13-OCH₃), 60.8 (1-OCH₃), 60.8 (14-OCH₃), 56.1 (3-OCH₃), 56.0 (12-OCH₃), 42.0 (C-8), 41.0 (C-6), 34.4 (C-9), 30.0 (C-17), 16.0 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为五味子醇甲。

化合物 **14**: 黄色粉末; EI-MS m/z : 323 [M]⁺, 280, 254, 182, 167; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.33 (1H, s, H-1), 7.46 (1H, s, H-11), 7.36 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-7), 7.28 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-4), 7.21 (1H, s, H-8), 7.20 (1H, dd, $J = 7.6, 7.4$ Hz, H-5), 7.16 (1H, dd, $J = 7.4, 7.2$ Hz, H-6), 6.61 (1H, s, H-14), 6.08 (1H, dd, $J = 17.5, 10.6$ Hz, H-16), 5.23 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, Ha-17), 5.19 (1H, d, $J = 17.5$ Hz, Hb-17), 4.31 (1H, qd, $J = 6.8, 1.4$ Hz, H-12), 1.61 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-20), 1.53 (6H, s, H-18, 19); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 165.9 (C-13), 160.0 (C-10), 144.5 (C-16), 143.9 (C-2), 134.5 (C-7a), 126.2 (C-3a), 124.7 (C-9), 122.5 (C-6), 121.2 (C-5), 119.0 (C-4), 113.5 (C-17), 112.1 (C-8), 111.4 (C-7), 103.1 (C-3), 51.8 (C-12), 39.4 (C-15), 27.5 (C-19), 27.5 (C-18), 21.0 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为新海胆灵 A。

化合物 **15**: 棕色粉末; EI-MS m/z : 353 [M]⁺, 338, 324, 295; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.50 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-11), 7.44 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-12), 7.37 (1H, s, H-1), 7.04 (1H, s, H-13), 6.72 (1H, s, H-4), 4.23 (2H, t, $J = 5.5$ Hz, H-6), 3.95 (3H, s, 2-OCH₃), 3.93 (3H, s, 9-OCH₃), 3.89 (3H, s, 10-OCH₃), 2.87 (2H, t, $J = 5.5$ Hz, H-5); ¹³C-NMR

(100 MHz, CD₃OD) δ : 162.0 (C-8), 152.5 (C-9), 150.1 (C-10), 149.8 (C-3), 148.9 (C-2), 137.2 (C-13a), 134.2 (C-12a), 130.2 (C-4a), 124.0 (C-12), 122.2 (C-13b), 120.7 (C-11), 119.4 (C-8a), 115.4 (C-4), 109.3 (C-1), 102.5 (C-13), 61.9 (9-OCH₃), 57.2 (10-OCH₃), 56.7 (2-OCH₃), 41.0 (C-6), 28.7 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为 8-氧化药根碱。

化合物 **16**: 棕黄色粉末; EI-MS m/z : 351 [M]⁺, 336, 322, 292; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.31 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-11), 7.27 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-12), 7.21 (1H, s, H-1), 6.71 (1H, s, H-13), 6.70 (1H, s, H-4), 6.00 (2H, s, -OCH₂O-), 4.28 (2H, t, $J = 5.8$ Hz, H-6), 4.00 (3H, s, 9-OCH₃), 3.94 (3H, s, 10-OCH₃), 2.88 (2H, t, $J = 5.8$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 160.3 (C-8), 151.5 (C-10), 149.7 (C-9), 148.6 (C-3), 147.5 (C-2), 135.8 (C-13a), 132.5 (C-12a), 130.2 (C-4a), 123.9 (C-13b), 122.4 (C-12), 119.5 (C-8a), 119.2 (C-11), 108.1 (C-4), 104.8 (C-1), 101.5 (-OCH₂O-), 101.5 (C-13), 61.7 (9-OCH₃), 57.0 (10-OCH₃), 39.5 (C-6), 28.8 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **16** 为 8-氧化小檗碱。

化合物 **17**: 淡黄色粉末; EI-MS m/z : 142 [M]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.85 (1H, s, H-6), 2.31 (3H, s, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 170.4 (C-4), 151.8 (C-2), 146.0 (C-3), 142.9 (C-5), 140.4 (C-6), 14.6 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **17** 为 5-羟基麦芽酚。

化合物 **18**: 黄色粉末; EI-MS m/z : 153 [M]⁺, 123, 95; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.16 (1H, s, H-6), 8.02 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3), 7.27 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-4), 3.92 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 166.6 (C-7), 159.5 (C-5), 139.3 (C-6), 139.1 (C-2), 128.1 (C-4), 123.8 (C-3), 52.8 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **18** 为 5-羟基吡啶-2-甲酸甲酯。

化合物 **19**: 黄色粉末; EI-MS m/z : 224 [M]⁺, 124; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.89 (1H, brs, H-4), 5.85 (1H, dt, $J = 15.8, 5.2$ Hz, H-8), 5.77 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 4.40 (1H, m, H-9), 2.44 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2a), 2.23 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2b), 1.89 (3H, s, H-11), 1.29 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.07 (3H, s, H-13), 1.00 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 198.2 (C-3), 163.0 (C-5), 135.9

(C-8), 129.1 (C-7), 127.0 (C-4), 79.2 (C-6), 68.2 (C-9), 49.9 (C-2), 41.3 (C-1), 24.2 (C-13), 23.9 (C-10), 23.1 (C-12), 19.1 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **19** 为吐叶醇。

化合物 **20**: 淡黄色粉末; EI-MS m/z : 242 $[M]^+$, 212, 198, 180, 153, 123; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.26 (2H, s, H-2, 6), 4.98 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, H-8), 3.80 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.68 (1H, dd, $J = 11.3, 4.8$ Hz, H-9a), 3.58 (1H, dd, $J = 11.3, 4.8$ Hz, H-9b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 197.8 (C-7), 147.8 (C-3, 5), 141.5 (C-4), 125.2 (C-1), 106.9 (C-2, 6), 73.7 (C-8), 64.6 (C-9), 56.1 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **20** 为 2,3-二羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮。

化合物 **21**: 淡白色粉末; EI-MS m/z : 219 $[M]^+$, 218 $[M - H]^+$, 202, 162; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.90 (2H, brs, 8, 9-OH), 6.51 (1H, s, H-10), 6.49 (1H, s, H-7), 4.57 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-10b), 3.95 (1H, m, H-5a), 2.91 (1H, m, H-5b), 2.58 (3H, m, Ha-1, H-6), 2.41 (1H, m, H-2a), 2.22 (1H, m, H-2b), 1.59 (1H, m, H-1b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 172.0 (C-3), 144.2 (C-9), 144.0 (C-8), 128.3 (C-10a), 123.6 (C-6a), 115.4 (C-7), 111.7 (C-10), 55.5 (C-10b), 36.6 (C-5), 31.2 (C-2), 27.4 (C-6), 27.3 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **21** 为马齿苋酰胺 E。

化合物 **22**: 棕色粉末; EI-MS m/z : 253 $[M]^+$, 205, 162, 121, 93; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.36 (1H, s, H-14), 7.02 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-12), 6.08 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-11), 5.02 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7a), 4.85 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7b), 4.60 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-10a), 4.29 (1H, ddd, $J = 8.4, 4.8, 2.8$ Hz, H-3), 4.23 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-10b), 4.07 (1H, ddd, $J = 4.8, 4.8, 3.2$ Hz, H-2), 3.71 (1H, dd, $J = 12.0, 3.2$ Hz, H-15a), 3.62 (1H, dd, $J = 12.0, 4.8$ Hz, H-15b), 2.35 (1H, dd, $J = 14.1, 8.4$ Hz, H-4a), 2.15 (1H, dd, $J = 14.1, 2.8$ Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD₃OD) δ : 180.2 (C-14), 137.6 (C-8), 132.4 (C-13), 126.0 (C-12), 106.1 (C-11), 104.5 (C-5), 89.3 (C-2), 72.2 (C-3), 63.0 (C-15), 58.7 (C-7), 52.0 (C-10), 45.8 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[23-24], 故鉴定化合物 **22** 为石菖蒲碱 A。

化合物 **23**: 棕色粉末; EI-MS m/z : 253 $[M]^+$, 205,

162, 121, 93; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.36 (1H, s, H-14), 7.02 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-12), 6.06 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-11), 5.09 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7a), 4.81 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7b), 4.67 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-10a), 4.38 (1H, ddd, $J = 6.8, 6.8, 5.2$ Hz, H-3), 4.21 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-10b), 4.01 (1H, ddd, $J = 6.8, 5.2, 4.4$ Hz, H-2), 3.70 (1H, dd, $J = 11.6, 4.4$ Hz, H-15a), 3.60 (1H, dd, $J = 11.6, 6.8$ Hz, H-15b), 2.50 (1H, dd, $J = 13.3, 6.8$ Hz, H-4a), 2.09 (1H, dd, $J = 13.3, 6.8$ Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD₃OD) δ : 180.2 (C-14), 137.5 (C-8), 132.4 (C-13), 126.0 (C-12), 106.1 (C-11), 104.1 (C-5), 89.5 (C-2), 72.1 (C-3), 64.3 (C-15), 59.2 (C-7), 52.8 (C-10), 45.7 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[23-24], 故鉴定化合物 **23** 为 5-表-石菖蒲碱 A。

化合物 **24**: 棕色粉末; EI-MS m/z : 139 $[M]^+$, 205, 162, 121, 93; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.91 (1H, brs, NH), 9.40 (1H, s, H-6), 6.84 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-3), 6.19 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-4), 4.41 (2H, s, H-7), 3.29 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃) δ : 179.6 (C-6), 139.1 (C-5), 132.5 (C-2), 124.5 (C-3), 111.8 (C-4), 65.5 (C-7), 57.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **24** 为 5-(甲氧基甲基)-1*H*-吡咯-2-甲醛。

化合物 **25**: 棕色粉末; EI-MS m/z : 420 $[M]^+$, 402, 371, 269, 248, 167; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.58 (1H, s, H-6), 6.38 (2H, s, H-2', 6'), 4.31 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-7'), 3.86 (3H, s, 5-OCH₃), 3.74 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.59 (1H, dd, $J = 10.8, 5.2$ Hz, H-9a), 3.50 (3H, m, H-9b, 9'a, 9'b), 3.38 (3H, s, 3-OCH₃), 2.70 (1H, dd, $J = 14.9, 4.8$ Hz, H-7a), 2.57 (1H, dd, $J = 14.9, 11.4$ Hz, H-7b), 1.97 (1H, m, H-8'), 1.63 (1H, m, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-3', 5'), 148.7 (C-5), 147.7 (C-3), 139.3 (C-1'), 138.9 (C-4), 134.6 (C-4'), 130.1 (C-1), 126.2 (C-2), 107.8 (C-6), 106.9 (C-2', 6'), 66.8 (C-9), 64.2 (C-9'), 60.1 (3-OCH₃), 56.8 (3', 5'-OCH₃), 56.6 (5-OCH₃), 49.6 (C-8'), 42.3 (C-7'), 40.9 (C-8), 33.6 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **25** 为 (+)-南烛木树脂酚。

化合物 **26**: 黄色粉末; EI-MS m/z : 362 $[M]^+$, 137; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.66 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5, 5'), 6.59 (2H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2, 2'), 6.55

(2H, dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, H-6, 6'), 3.74 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.59 (4H, m, H-9, 9'), 2.66 (2H, dd, $J = 13.7, 7.0$ Hz, H-7a, 7'a), 2.56 (2H, dd, $J = 13.7, 7.6$ Hz, H-7b, 7'b), 1.91 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 148.8 (C-3, 3'), 145.5 (C-4, 4'), 133.9 (C-1, 1'), 122.7 (C-6, 6'), 115.8 (C-5, 5'), 113.4 (C-2, 2'), 62.1 (C-9, 9'), 56.2 (3, 3'-OCH₃), 44.1 (C-8, 8'), 36.1 (C-7, 7')。NMR 数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **26** 为 (-)-开环异落叶松脂素。

化合物 **27**: 淡黄色粉末; EI-MS m/z : 434 [M]⁺, 226, 208, 181; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.39 (2H, s, H-2, 6), 6.73 (2H, s, H-2', 6'), 4.65 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7'), 4.25 (1H, m, H-8), 4.22 (2H, m, H-9), 3.91 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.86 (6H, s, H-3', 5'-OCH₃), 3.67 (2H, m, H-9'), 2.65 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 200.3 (C-7), 149.2 (C-3, 3', 5, 5'), 143.2 (C-4), 136.3 (C-4'), 132.9 (C-1'), 128.3 (C-1), 107.8 (C-2, 6), 105.2 (C-2', 6'), 85.4 (C-7'), 71.6 (C-9), 61.4 (C-9'), 56.9 (3, 5-OCH₃), 56.8 (3', 5'-OCH₃), 55.2 (C-8'), 50.1 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **27** 为刺五加酮。

化合物 **28**: 棕色粉末; EI-MS m/z : 154 [M]⁺, 137, 109; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.44 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 170.3 (C-7), 151.4 (C-4), 145.9 (C-3), 123.9 (C-6), 123.0 (C-1), 117.7 (C-2), 115.7 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **28** 为原儿茶酸。

化合物 **29**: 白色粉末; EI-MS m/z : 267 [M]⁺, 178, 164, 135; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 8.30 (1H, s, H-8), 8.17 (1H, s, H-2), 5.97 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-1'), 4.75 (1H, dd, $J = 6.4, 5.1$ Hz, H-2'), 4.34 (1H, dd, $J = 5.1, 2.8$ Hz, H-3'), 4.18 (1H, m, H-4'), 3.89 (1H, dd, $J = 12.5, 2.6$ Hz, H-5'a), 3.75 (1H, dd, $J = 12.5, 2.8$ Hz, H-5'b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 157.5 (C-6), 153.5 (C-2), 150.0 (C-4), 142.0 (C-8), 121.0 (C-5), 91.2 (C-1'), 88.1 (C-4'), 75.5 (C-2'), 72.6 (C-3'), 63.4 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **29** 为腺苷。

化合物 **30**: 白色粉末; EI-MS m/z : 346 [M]⁺, 184, 169, 141; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.49 (2H, s, H-2, 6), 4.81 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.92

(1H, dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz, H-6'a), 3.81 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.70 (3H, s, 4-OCH₃), 3.66 (1H, dd, $J = 12.0, 6.8$ Hz, H-6'b), 3.41~3.48 (3H, m, H-2', 3', 5'), 3.33 (1H, m, H-4'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 156.0 (C-1), 154.8 (C-3, 5), 134.4 (C-4), 103.2 (C-1'), 96.1 (C-2, 6), 78.4 (C-5'), 78.1 (C-3'), 74.9 (C-2'), 71.7 (C-4'), 62.7 (C-6'), 61.2 (4-OCH₃), 56.5 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[30], 故鉴定化合物 **30** 为 3,4,5-三甲氧基苯基-1- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **31**: 黄色粉末; EI-MS m/z : 330 [M]⁺, 168, 150, 137, 119; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.88 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.69 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6), 4.32 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.08 (1H, ddd, $J = 9.6, 7.8, 6.8$ Hz, Ha-8), 3.88 (1H, dd, $J = 11.8, 1.8$ Hz, Ha-6'), 3.86 (3H, s, -OCH₃), 3.75 (1H, ddd, $J = 9.6, 7.8, 6.8$ Hz, Hb-8), 3.68 (1H, dd, $J = 11.8, 5.4$ Hz, Hb-6'), 3.37 (1H, m, H-3'), 3.29 (1H, m, H-4'), 3.28 (1H, m, H-5'), 3.20 (1H, dd, $J = 9.0, 7.8$ Hz, H-2'), 2.87 (2H, m, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 148.8 (C-3), 146.0 (C-4), 131.6 (C-1), 122.4 (C-6), 116.1 (C-5), 113.8 (C-2), 104.4 (C-1'), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.1 (C-2'), 72.0 (C-8), 71.7 (C-4'), 62.8 (C-6'), 56.4 (-OCH₃), 36.8 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[31], 故鉴定化合物 **31** 为 2-(4-羟基-3-甲氧基苯基) 乙基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **32**: 棕色粉末; ESI-MS m/z : 581 [M-H]⁻, 419 [M-glc-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.53 (2H, s, H-2, 6), 6.51 (2H, s, H-2', 6'), 4.85 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 4.64 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-7), 3.91 (1H, dd, $J = 8.0, 6.8$ Hz, H-9'a), 3.74 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.73 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.67 (1H, dd, $J = 10.4, 7.4$ Hz, H-9a), 3.58 (2H, m, H-9'b, 6''a), 3.49 (1H, dd, $J = 10.4, 5.8$ Hz, H-9b), 3.42 (1H, dd, $J = 11.6, 5.2$ Hz, H-6''b), 3.20 (2H, m, H-2'', 3''), 3.14 (1H, m, H-4''), 3.03 (1H, m, H-5''), 2.88 (1H, dd, $J = 13.0, 4.4$ Hz, H-7'a), 2.64 (1H, m, H-8'), 2.47 (1H, dd, $J = 13.0, 11.2$ Hz, H-7'b), 2.23 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 152.5 (C-3', 5'), 147.9 (C-3, 5), 136.7 (C-1'), 134.6 (C-4), 133.7 (C-1), 132.8 (C-4'), 106.8 (C-2', 6'), 103.4 (C-2, 6), 102.8 (C-1''), 82.0 (C-7), 77.1 (C-5''), 76.5 (C-3''), 74.2 (C-2''), 71.8 (C-9'), 69.9 (C-4''), 60.9 (C-6''), 58.7

(C-9), 56.4 (3', 5'-OCH₃), 56.0 (3, 5-OCH₃), 52.4 (C-8), 41.7 (C-8'), 32.9 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[32-33], 故鉴定化合物 **32** 为扭旋马先蒿苷 B。

化合物 **33**: 棕色粉末; EI-MS m/z : 512 [M]⁺, 360, 332, 198, 181, 170; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.17 (2H, s, H-2'', 6''), 6.29 (2H, s, H-2, 6), 4.85 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 4.62 (1H, brd, $J = 11.5$ Hz, H-6'a), 4.25 (1H, m, H-6'b), 3.75 (6H, s, 3'', 5''-OCH₃), 3.75 (1H, m, H-5'), 3.57 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.31 (1H, m, H-3'), 3.20 (2H, m, H-2', 4'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.5 (C-7''), 149.9 (C-1), 148.1 (C-3, 5), 147.6 (C-3'', 5''), 140.9 (C-4''), 130.5 (C-4), 119.1 (C-1''), 107.0 (C-2'', 6''), 100.9 (C-1'), 95.0 (C-2, 6), 76.3 (C-3'), 73.9 (C-5'), 73.3 (C-2'), 70.2 (C-4'), 64.3 (C-6'), 56.0 (3'', 5''-OCH₃), 56.8 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[34], 故鉴定化合物 **33** 为虎皮楠苷。

化合物 **34**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 579 [M-H]⁻, 417 [M - glc - H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.71 (2H, s, H-2', 6'), 6.64 (2H, s, H-2, 6), 4.86 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 4.75 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7'), 4.70 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-7), 4.27 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.90 (2H, dd, $J = 9.2, 3.2$ Hz, H-9b, 9'b), 3.84 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.83 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.78 (1H, dd, $J = 11.9, 2.4$ Hz, H-6''a), 3.66 (1H, dd, $J = 11.9, 5.0$ Hz, H-6''b), 3.48 (1H, m, H-2''), 3.42 (2H, m, H-3'', 4''), 3.20 (1H, m, H-5''), 3.12 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 154.4 (C-3', 5'), 149.3 (C-3, 5), 139.5 (C-1'), 136.3 (C-4), 135.6 (C-4'), 133.0 (C-1), 105.3 (C-1''), 104.8 (C-2', 6'), 104.5 (C-2, 6), 87.5 (C-7), 87.1 (C-7'), 78.3 (C-5''), 77.8 (C-3''), 75.7 (C-2''), 72.9 (C-9), 72.8 (C-9'), 71.3 (C-4''), 62.6 (C-6''), 57.1 (3', 5'-OCH₃), 56.8 (3, 5-OCH₃), 55.7 (C-8), 55.5 (C-8')。以上数据与文献报道一致^[35], 故鉴定化合物 **34** 为 (+)-丁香脂素-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **35**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 579 [M-H]⁻, 417 [M - glc - H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.72 (2H, s, H-2', 6'), 6.67 (2H, s, H-2, 6), 4.86 (2H, m, H-7, 1''), 4.49 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7'), 4.18 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-9'a), 3.85 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.85 (2H, m, H-9a, 9'b), 3.84 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.78 (1H, dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz, H-6''a), 3.67

(1H, dd, $J = 12.0, 5.2$ Hz, H-6''b), 3.48 (1H, m, H-2''), 3.42 (2H, m, H-3'', 4''), 3.38 (1H, m, H-8), 3.31 (1H, m, H-9b), 3.21 (1H, m, H-5''), 2.93 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 154.4 (C-3', 5'), 149.3 (C-3, 5), 139.6 (C-1'), 135.9 (C-4), 135.7 (C-4'), 130.4 (C-1), 105.4 (C-1''), 104.9 (C-2', 6'), 104.2 (C-2, 6), 89.1 (C-7'), 83.6 (C-7), 78.3 (C-5''), 77.8 (C-3''), 75.7 (C-2''), 72.1 (C-9'), 71.3 (C-4''), 70.8 (C-9), 62.6 (C-6''), 57.1 (3', 5'-OCH₃), 56.8 (3, 5-OCH₃), 55.9 (C-8'), 51.2 (C-8)。以上波谱数据与文献报道一致^[36], 故鉴定化合物 **35** 为表丁香脂素-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **36**: 黄色粉末; EI-MS m/z : 337 [M+H]⁺, 322, 307, 292, 278; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.78 (1H, s, H-8), 8.72 (1H, s, H-13), 8.12 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-11), 8.01 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-12), 7.67 (1H, s, H-1), 6.97 (1H, s, H-4), 6.11 (2H, s, -OCH₂O-), 4.93 (2H, t, $J = 6.1$ Hz, H-6), 4.21 (3H, s, 9-OCH₃), 4.11 (3H, s, 10-OCH₃), 3.26 (2H, t, $J = 6.1$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 152.1 (C-10), 152.0 (C-3), 149.9 (C-2), 146.4 (C-8), 145.8 (C-9), 139.7 (C-13a), 135.2 (C-12a), 131.9 (C-4a), 128.0 (C-11), 124.5 (C-12), 123.3 (C-8a), 121.9 (C-13b), 121.5 (C-13), 109.4 (C-4), 106.6 (C-1), 103.7 (-OCH₂O-), 62.5 (9-OCH₃), 57.6 (10-OCH₃), 57.2 (C-6), 28.2 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[37], 故鉴定化合物 **36** 为小檗碱。

化合物 **37**: 白色粉末; EI-MS m/z : 526 [M]⁺, 198, 184, 169; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.29 (2H, s, H-2'', 6''), 6.38 (2H, s, H-2, 6), 4.86 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 4.75 (1H, dd, $J = 11.9, 1.8$ Hz, H-6'a), 4.40 (1H, dd, $J = 11.9, 7.2$ Hz, H-6'b), 3.82 (6H, s, 3'', 5''-OCH₃), 3.79 (1H, m, H-5'), 3.66 (3H, s, 4-OCH₃), 3.63 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.39~3.53 (3H, m, H-2'~4'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 168.1 (C-7''), 155.7 (C-1), 154.8 (C-3, 5), 149.4 (C-3'', 5''), 144.1 (C-4''), 134.7 (C-4), 119.6 (C-1''), 108.4 (C-2'', 6''), 103.0 (C-1'), 96.4 (C-2, 6), 77.7 (C-3'), 75.8 (C-5'), 74.9 (C-2'), 72.0 (C-4'), 65.2 (C-6'), 61.2 (4-OCH₃), 56.8 (3'', 5''-OCH₃), 56.5 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[38], 故鉴定化合物 **37** 为 3,4,5-三甲氧基苯基-(6'-*O*-紫丁香酰基)-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **38**: 淡黄色粉末; EI-MS m/z : 300 [M]⁺,

138, 121, 91, 77; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.69 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 4.29 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 4.04 (1H, ddd, $J = 9.6, 8.0, 6.8$ Hz, H-8a), 3.86 (1H, dd, $J = 11.7, 1.8$ Hz, H-6'a), 3.70 (1H, ddd, $J = 9.6, 8.0, 6.8$ Hz, H-8b), 3.66 (1H, dd, $J = 11.7, 5.2$ Hz, H-6'b), 3.35 (1H, m, H-3'), 3.27 (1H, m, H-4'), 3.25 (1H, m, H-5'), 3.18 (1H, dd, $J = 8.6, 7.8$ Hz, H-2'), 2.83 (2H, m, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 156.9 (C-4), 130.9 (C-2, 6), 130.7 (C-1), 116.1 (C-3, 5), 104.4 (C-1'), 78.1 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.1 (C-2'), 72.1 (C-8), 71.6 (C-4'), 62.7 (C-6'), 36.4 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[39], 故鉴定化合物 **38** 为红景天苷。

4 讨论

本实验从细叶十大功劳茎水提取物的醋酸乙酯可溶部位分离鉴定了 38 个化合物, 其中 22 个化合物 (**3~7**、**13~15**、**17~19**、**21~27**、**29**、**31**、**33** 和 **38**) 为首次从该属植物中分离得到; 并且首次归属了化合物 **15** 的核磁共振波谱数据。

38 个化合物可分为①生物碱类 (**6**、**10**、**14**、**15**、**16**、**18**、**21**、**22**、**23**、**24**、**36**), ②木脂素类 (**11**、**12**、**13**、**25**、**26**、**27**、**32**、**34**、**35**), ③苯丙素类 (**4**、**5**、**7**、**20**), ④酚及其苷、酚酸类 (**3**、**8**、**9**、**28**、**30**、**33**、**37**), ⑤苯乙醇及其苷类 (**2**、**31**、**38**), ⑥吡喃酮类 (**1**、**17**), ⑦其他类 (**19**、**29**)。尽管细叶十大功劳茎具有化合物结构多样性, 但以生物碱和木脂素类化合物为主要类型成分。细叶十大功劳茎水提取物的正丁醇可溶部位和水溶性部位的化学成分正在研究中。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 杨秀伟. 中药物质基础研究是中药继承、发展、创新的关键科学问题 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(17): 3429-3434.
- [3] Tomita M, Abe T. Alkaloids of berberidaceous plants. IV. Alkaloids of *Mahonia fortunei* [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1952, 72(6): 773-775.
- [4] Yuan G Q, Chen Y Y, Li F J. *et al.* Isolation of an antibacterial substance from *Mahonia fortunei* and its biological activity against *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzicola* [J]. *J Phytopathol*, 2017, 165(5): 289-296.
- [5] Sukhov B, Mukha S, Antipova I, *et al.* Nonlinear-optical bis (3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-onato) complexes of metals [J]. *Mendeleev Commun*, 2007, 17(3): 154-155.

- [6] 张雪, 高昊, 王乃利, 等. 金钗石斛中的酚性成分 [J]. 中草药, 2006, 37(5): 652-655.
- [7] Jiang J A, Chen C, Huang J G, *et al.* Cu (OAc)₂-catalyzed remote benzylic C(sp³)-H oxyfunctionalization for C = O formation directed by the hindered *para*-hydroxyl group with ambient air as terminal oxidant under ligand-and additive-free conditions [J]. *Green Chem*, 2014, 16(3): 1248-1254.
- [8] Miles-Barrett D, Neal A, Hand C, *et al.* The synthesis and analysis of lignin-bound Hibbert ketone structures in technical lignins [J]. *Org Biomol Chem*, 2016, 14(42): 10023-10030.
- [9] 张晓琦, 叶文才, 赵守训. 蝙蝠葛中异喹啉酮的分离与鉴定 [J]. 中国药科大学学报, 2001, 32(2): 96-97.
- [10] Zan K, Chen X Q, Fu Q, *et al.* Chemical ingredients isolated from the aerial parts of *Artemisia anomala* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2010, 19(2): 95-99.
- [11] Hong S S, Choi C W, Choi Y H, *et al.* Coixlachryside A: A new lignan glycoside from the roots of *Coix lachryma-jobi* L. var. *ma-yuen* Stapf. [J]. *Phytochem Lett*, 2016, 17: 152-157.
- [12] 程星烨, 石钺, 郑顺亮, 等. 延胡索抗心肌缺血有效部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(11): 1656-1658.
- [13] Li H L, Huang G L, Liu B, *et al.* A new naphthol from the twigs and leaves of *Pterospermum yunnanense* [J]. *Nat Prod Res*, 2014, 28(19): 1539-1543.
- [14] 丛悦, 王艳, 张天晓, 等. 功劳木的化学成分研究 [J]. 中成药, 2011, 33(6): 1008-1010.
- [15] Blunder M, Pferschy-Wenzig E, Fabian W, *et al.* Derivatives of schisandrin with increased inhibitory potential on prostaglandin PGE₂ and leukotriene B₄ formation *in vitro* [J]. *Bioorgan Med Chem*, 2010, 18(7): 2809-2815.
- [16] Wang L, Yang J, Chi Y Q, *et al.* A new myrsinol-type diterpene polyester from *Euphorbia dracunculoides* Lam. [J]. *Nat Prod Res*, 2015, 29(15): 1406-1413.
- [17] Cheng J J, Tsai T H, Lin L C. New alkaloids and cytotoxic principles from *Sinomenium acutum* [J]. *Planta Med*, 2012, 78(17): 1873-1877.
- [18] Shinoda Y, Murata M, Homma S, *et al.* Browning and decomposed products of model orange juice [J]. *Biosci Biotech Bioch*, 2004, 68(3): 529-536.
- [19] 陈磊, 宋增艳, 王津江, 等. 白背三七地上部分化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(3): 373-376.
- [20] Michel P, Owczarek A, Matczak M, *et al.* Metabolite profiling of eastern teaberry (*Gaultheria procumbens* L.) lipophilic leaf extracts with hyaluronidase and

- lipoxygenase inhibitory activity [J]. *Molecules*, 2017, 22(3): 412-427.
- [21] 遆慧慧, 徐良雄, 陈志辉, 等. 拟巫山淫羊藿的 megastigmane 糖苷和苯丙醇类成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2015, 23(1): 99-102.
- [22] Xiang L, Xing D L, Wang W, *et al.* Alkaloids from *Portulaca oleracea* L. [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(21): 2595-2601.
- [23] Wurst J, Verano A, Tan D. Stereoselective synthesis of acortatarins A and B [J]. *Org Lett*, 2012, 14(17): 4442-4445.
- [24] Geng H M, Stubbing L A, Chen J L, *et al.* Synthesis of the revised structure of acortatarin A [J]. *Eur J Org Chem*, 2014, 28(1): 6227-6241.
- [25] Don M J, Shen C C, Lin Y L, *et al.* Nitrogen-containing compounds from *Salvia miltiorrhiza* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(7): 1066-1070.
- [26] Xu S, Shang M Y, Liu G X, *et al.* Chemical constituents from the rhizomes of *Smilax glabra* and their antimicrobial activity [J]. *Molecules*, 2013, 18(5): 5265-5287.
- [27] 吴立军, 郑 健, 姜宝虹, 等. 刺五加茎叶化学成分 [J]. 药学学报, 1999, 34(4): 294-296.
- [28] Yang Z Y, Kuboyama T, Kazuma K, *et al.* Active constituents from *Drynaria fortunei* Rhizomes on the attenuation of A β 25-35-induced axonal atrophy [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78(9): 2297-2300.
- [29] Ferreira F, Oliveira D. New constituents from *Mikania laevigata* Shultz Bip. ex Baker. [J]. *Tetrahedron Lett*, 2010, 51(52): 6856-6859.
- [30] Steinbeck C, Schneider C, Rotscheidt K, *et al.* A 4-methyl-7-hydroxyphthalide glycoside and other constituents from *Quillaja saponaris* Molina [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(4): 1313-1315.
- [31] Marino S, Borbone N, Zollo F. Megastigmane and phenolic components from *Laurus nobilis* L. leaves and their inhibitory effects on nitric oxide production [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(25): 7525-7531.
- [32] 李金楠, 赵丽迎, 于 静, 等. 香加皮化学成分的研究 [J]. 中成药, 2010, 32(9): 1552-1556.
- [33] Wang C Z, Jia Z J. Lignan, phenylpropanoid and iridoid glycosides from *Pedicularis torta* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 159-166.
- [34] Shao Z Y, Zhu D Y, Guo Y W. Oldhamiosidem, a new phenolic glucoside from *Daphniphyllum oldhamii* [J]. *Chinese Chem Lett*, 2004, 15(1): 52-54.
- [35] Shahat A, Abdel-Azim N, Pieters L, *et al.* Isolation and NMR spectra of syringaresinol- β -D-glucoside from *Cressa cretica* [J]. *Fitoterapia*, 2004, 75(7): 771-773.
- [36] 王 威, 刘小红, 高 华, 等. 东北铁线莲地上部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(17): 2440-2446.
- [37] Yu L L, Li R T, Ai Y B, *et al.* Protoberberine isoquinoline alkaloids from *Arcangelisia gusanlung* [J]. *Molecules*, 2014, 19(9): 13332-13341.
- [38] Pan H F, Lundgren L. Rhododendrol glycosides and phenyl glucoside esters from inner bark of *Betula pubescens* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(1): 79-83.
- [39] Potocka E, Mastihubova M, Mastihuba V. Enzymatic synthesis of tyrosol glycosides [J]. *J Mol Catal B-Enzym*, 2015, 113: 23-28.