

• 化学成分 •

黄秦艽根化学成分研究

高瑞锡¹, 梅枝意^{1#}, 黄先菊², 龚韦凡², 张兴锋², 杨光忠², 李 竣^{2*}

1. 中南民族大学药学院 天然产物化学研究室, 湖北 武汉 430074

2. 中南民族大学药学院, 湖北 武汉 430074

摘要: 目的 研究黄秦艽 *Veratilla baillonii* 根的化学成分。方法 经正、反相硅胶柱色谱、高效液相色谱制备分离, 并通过波谱学数据鉴定化合物结构。结果 从黄秦艽根的 95%乙醇水提取物的醋酸乙酯部位分离鉴定了 24 个化合物, 其中 10 个吡啶酮: 1-羟基-2,3,4-三甲氧基吡啶酮-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (1)、台湾肺形草吡啶酮 (2)、1-羟基-2,7-二甲氧基吡啶酮-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (3)、1-羟基-3,4-二甲氧基吡啶酮-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (4)、蛇胆草吡啶酮 B (5)、四数獐牙菜吡啶酮 A (6)、滇黄芩苷 B (7)、2,3,4,5-四甲氧基吡啶酮-1-*O*-龙胆二糖苷 (8)、2,3,4,7-四甲氧基吡啶酮-1-*O*- β -D-木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷 (9)、2,3,5-三甲氧基吡啶酮-1-*O*- β -D-木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷 (10); 8 个吡啶酮: 1,3-二羟基-4,7-二甲氧基吡啶酮 (11)、1,7-二羟基-2,3,4-三甲氧基吡啶酮 (12)、1,7-二羟基-3,4-二甲氧基吡啶酮 (13)、1,7-二羟基-3-甲氧基吡啶酮 (14)、1-羟基-2,3,4,5-四甲氧基吡啶酮 (15)、1-羟基-2,3,4,7-四甲氧基吡啶酮 (16)、1-羟基-2,3,5-三甲氧基吡啶酮 (17)、1-羟基-2,3,7-三甲氧基吡啶酮 (18); 6 个环烯醚萜苷: 獐牙菜苷 (19)、龙胆苦苷 (20)、獐牙菜苦苷 (21)、去乙酰德苦草苦苷 (22)、amaronitidin (23)、当药苦酯苷 (24)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为 2-甲氧基金不换苷; 化合物 2、3、5、6、8、10~12、14、22~24 首次从该属植物中分离得到。

关键词: 黄秦艽; 吡啶酮类化合物; 环烯醚萜苷; 1-羟基-2,3,4-三甲氧基吡啶酮-7-*O*- β -D-葡萄糖苷; 2-甲氧基金不换苷; 台湾肺形草吡啶酮; 当药苦酯苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2018)03-0521-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.03.003

Chemical constituents from roots of *Veratilla baillonii*GAO Rui-xi¹, MEI Zhi-yi¹, HUANG Xian-ju², GONG Wei-fan², ZHANG Xing-feng², YANG Guang-zhong², LI Jun²

1. Laboratory for Natural Product Chemistry, School of Pharmacy, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

2. School of Pharmacy, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots of *Veratilla baillonii*. **Methods** Compounds were purified by normal and reversed column chromatographic techniques, and isolated by high performance liquid chromatography. Their structures were identified on the basis of spectral data including MS and NMR. **Results** Twenty-four compounds (including 10 xanthone glycosides, 8 xanthenes, and 6 iridoids) were isolated from the ethyl acetate extracts of the roots of *V. baillonii*. They were identified as 1-hydroxy-2,3,4-trimethoxyxanthone-7-*O*- β -D-glucopyranoside (1), tripteroside (2), 1-hydroxy-2,7-dimethoxyxanthone-3-*O*- β -D-glucopyranoside (3), 1-hydroxy-3,4-dimethoxyxanthone-7-*O*- β -D-glucopyranoside (4), secamonoide B (5), tetrasweroside A (6), veratriloside B (7), 2,3,4,5-tetramethoxyxanthone-1-*O*- β -D-glucopyranoxyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (8), 2,3,4,7-tetramethoxyxanthone-1-*O*- β -D-xylopyranoxyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (9), 2,3,5-trimethoxy-xanthone-1-*O*- β -D-xylopyranoxyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (10), 1,3-dihydroxy-4,7-dimethoxyxanthone (11), 1,7-dihydroxy-2,3,4-trimethoxyxanthone (12), 1,7-

收稿日期: 2017-08-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81102897, 81374064); 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划 (T201220)

作者简介: 高瑞锡 (1989—), 博士生, 研究方向为天然药物化学。Tel: 15071132639 E-mail: dr.rgxiao@gmail.com

*通信作者 李 竣 Tel: (027)67841196 E-mail: lijun-pharm@hotmail.com

#并列第一作者 梅枝意 Tel: (027)67841196 E-mail: 782037983@qq.com

dihydroxy-3,4-dimethoxyxanthone (13), 1,7-dihydroxy-3-methoxyxanthone (14), 1-hydroxy-2,3,4,5-tetramethoxyxanthone (15), 1-hydroxy-2,3,4,7-tetramethoxyxanthone (16), 1-hydroxy-2,3,5-trimethoxyxanthone (17), 1-hydroxy-2,3,7-trimethoxyxanthone (18), sweroside (19), gentiopicroin (20), swertiamarin (21), deacetylcentapicroin (22), amaronitidin (23), and amarogentin (24). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named 2-methoveratriloside, and compounds 2, 3, 5, 6, 8, 10—12, 14, and 22—24 are isolated from the *Veratilla* genus for the first time.

Key words: *Veratilla baillonii* Franch.; xanthenes; iridoids; 1-hydroxy-2,3,4-trimethoxyxanthone-7-*O*- β -D-glucopyranoside; 2-methoveratriloside; tripteroside; amarogentin

黄秦艽 *Veratilla baillonii* Franch. 为龙胆科 (Gentianaceae) 黄秦艽属 *Veratilla* (Baill.) Franch. 植物, 又名丽江金不换 (《全国中草药汇编》)、金不换、假秦艽 (《云南中草药》), 《中华本草》以“黄秦艽”为药材名收录^[1]。黄秦艽一般以根部入药, 在白族和傈僳族被当作中药用于清热解毒、杀虫止痛^[2-3]。现代研究表明, 黄秦艽可治疗支气管炎, 缓解乌头碱中毒, 能解草乌和附片中毒^[4-6]。目前为止对黄秦艽化学成分研究不多, 主要包括呋喃、呋喃苷及环烯醚萜类化合物^[7-8]。

为了明确黄秦艽药效物质基础, 合理开发其药用资源, 本实验对黄秦艽根 95%乙醇水提取物醋酸乙酯部位化学成分进行系统研究, 并通过谱学技术及理化性质鉴定了 24 个化合物, 其中 10 个呋喃、8 个呋喃以及 6 个环烯醚萜苷, 分别为 1-羟基-2,3,4-三甲氧基呋喃-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (1-hydroxy-2,3,4-trimethoxyxanthone-7-*O*- β -D-glucopyranoside, 1)、台湾肺形草呋喃苷 (tripteroside, 2)、1-羟基-2,7-二甲氧基呋喃-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (1-hydroxy-2,7-dimethoxyxanthone-3-*O*- β -D-glucopyranoside, 3)、1-羟基-3,4-二甲氧基呋喃-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (1-hydroxy-3,4-dimethoxyxanthone-7-*O*- β -D-glucopyranoside, 4)、蛇胆草呋喃苷 B (secamonoide B, 5)、四数獐牙菜呋喃苷 A (tetrasweroside A, 6)、滇黄芩苷 B (veratriloside B, 7)、2,3,4,5-四甲氧基呋喃-1-*O*-龙胆二糖苷 [2,3,4,5-tetramethoxyxanthone-1-*O*- β -D-glucopyranoxyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, 8]、2,3,4,7-四甲氧基呋喃-1-*O*- β -D-木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷 (2,3,4,7-tetramethoxyxanthone-1-*O*- β -D-xylopyranoxyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, 9)、2,3,5-三甲氧基呋喃-1-*O*- β -D-木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷 [2,3,5-trimethoxyxanthone-1-*O*- β -D-xylopyranoxyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, 10]、1,3-二羟基-4,7-二甲氧基呋喃 (1,3-dihydroxy-4,7-dimethoxyxanthone, 11)、1,7-二羟基-2,3,4-三甲氧基呋喃 (1,7-dihydroxy-2,3,4-trimethoxyxanthone, 12)、1,7-

二羟基-3,4-二甲氧基呋喃 (1,7-dihydroxy-3,4-dimethoxyxanthone, 13)、1,7-二羟基-3-甲氧基呋喃 (1,7-dihydroxy-3-methoxyxanthone, 14)、1-羟基-2,3,4,5-四甲氧基呋喃 (1-hydroxy-2,3,4,5-tetramethoxyxanthone, 15)、1-羟基-2,3,4,7-四甲氧基呋喃 (1-hydroxy-2,3,4,7-tetramethoxyxanthone, 16)、1-羟基-2,3,5-三甲氧基呋喃 (1-hydroxy-2,3,5-trimethoxyxanthone, 17)、1-羟基-2,3,7-三甲氧基呋喃 (1-hydroxy-2,3,7-trimethoxyxanthone, 18)、獐芽菜苷 (sweroside, 19)、龙胆苦苷 (gentiopicroin, 20)、獐芽菜苦苷 (swertiamarin, 21)、去乙酰德苦草苷 (deacetylcentapicroin, 22)、amaronitidin (23)、当药苦酯苷 (amarogentin, 24)。化合物 1 为新化合物, 命名为 2-甲氧基金不换苷; 化合物 2、3、5、6、8、10~12、14、22~24 为首次从本属植物中分离得到。化合物 1~24 的结构见图 1。

1 仪器与材料

Bruker DRX-500 MHz 核磁共振波谱仪 (Bruker 公司, 德国); 安捷伦 G6230 TOF 质谱仪 (安捷伦公司, 美国); PerkinElmer Lambda 950 紫外光谱仪 (PerkinElmer 公司, 美国); 戴安 Ultimate 3000 型高效液相色谱仪 (戴安公司, 美国); YMC 反相填料 (50 μ m)、YMC-Pack ODS-A 半制备色谱柱 (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m, YMC 公司, 日本); FLASH-A 中压色谱输液系统 (苏州汇通色谱分离纯化有限公司); AUW 120D 十万分之一天平 (岛津公司, 日本); 正相硅胶 (100~200、200~300、300~400 目, 青岛海洋化工厂); 其他试剂皆为分析纯 (上海国药试剂), 高效液相流动相为色谱纯 (Tedia 公司, 美国)。

黄秦艽药材购于云南省大理市药材市场, 经中南民族大学药学院刘新桥副教授鉴定为龙胆科黄秦艽属植物黄秦艽 *Veratilla baillonii* Franch.。药材样本 (No. 20131012) 存放于中南民族大学药学院天然产物化学研究室。

2 提取与分离

将黄秦艽根粉末 4.8 kg, 用 95%乙醇回流提取

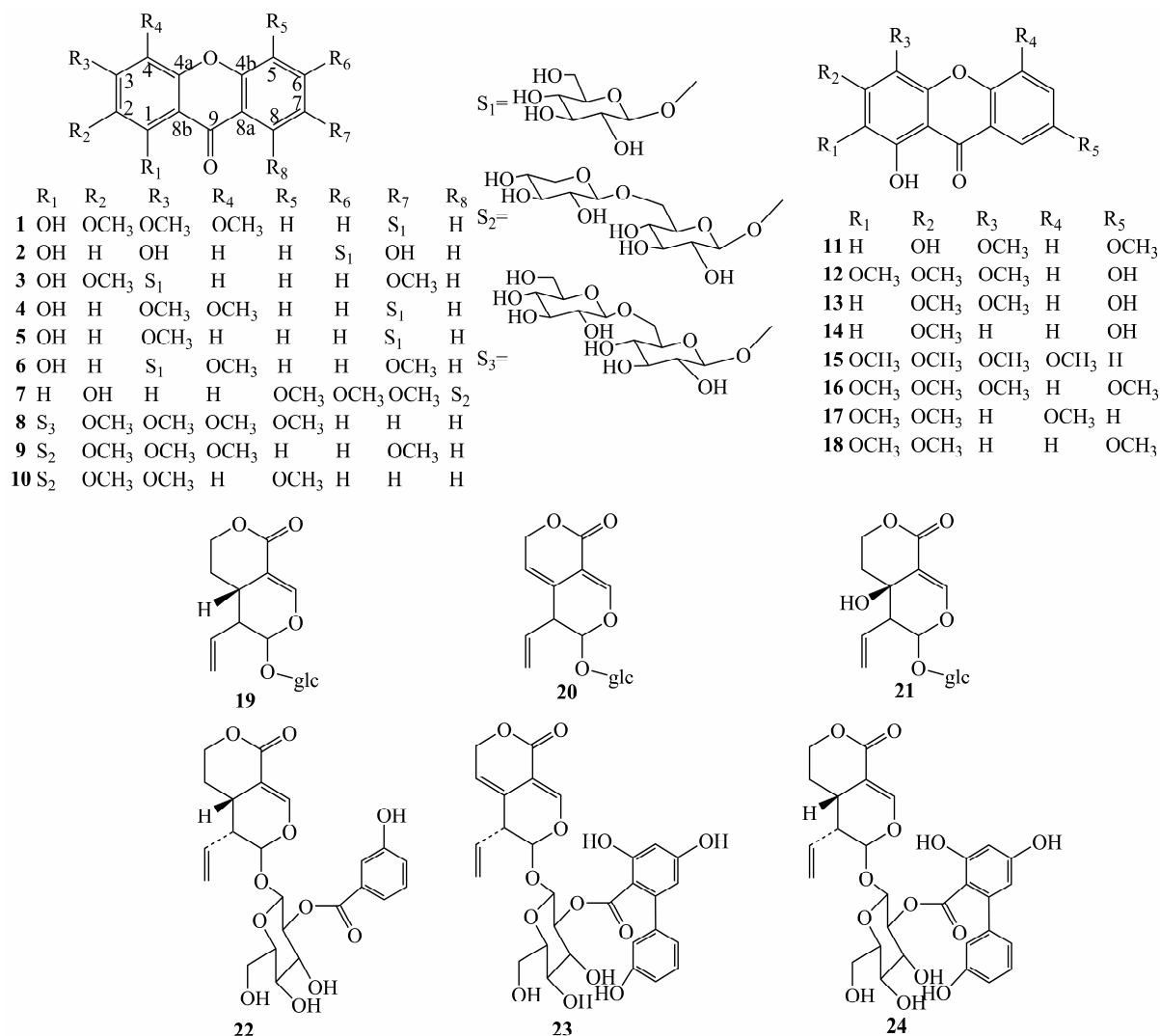


图 1 化合物 1~24 的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—24

3 次, 每次 4 h, 滤过, 合并提取液、减压浓缩, 得棕色浸膏 1.2 kg。将浸膏用水混悬, 依次以石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 分别浓缩得石油醚萃取物 74 g、二氯甲烷萃取物 299 g、醋酸乙酯萃取物 236 g、正丁醇萃取物 402 g。

取醋酸乙酯萃取物 (50 g) 经正相硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (9:1、8:2、7:3) 梯度洗脱, 得到 4 个组分 F1~F4。将 F1 组分 (5.2 g) 经反相硅胶柱色谱, 以甲醇-水 (10%、30%、50%) 洗脱, 高效液相色谱制备后获得化合物 **1** (15.9 mg, 2.7 min)、**3** (2.1 mg, 8.9 min)、**4** (13.4 mg, 17.3 min)、**5** (20.6 mg, 8.6 min)、**6** (58.5 mg, 9.5 min)、**9** (1.8 mg, 10.0 min)、**19** (17.8 mg, 10.3 min)、**20** (26.7 mg, 16.6 min)、**21** (19.0 mg, 16.8 min); 将 F2 组分 (7.2 g) 经反相硅胶柱色谱, 以甲醇-水 (30%、

50%、70%) 洗脱、TLC 检测合并相同组分, 制备高效液相色谱分离得到化合物 **2** (8.6 mg, 22.7 min)、**7** (13.5 mg, 23.1 min)、**8** (11.6 mg, 25.7 min)、**10** (30.0 mg, 23.4 min)、**12** (1.2 mg, 19.5 min)、**16** (58.5 mg, 22.2 min)、**17** (59.4 mg, 21.7 min); 将 F3 组分 (10.5 g) 经反相硅胶柱色谱, 以甲醇 (10%、30%、50%、70%) 洗脱, 高效液相色谱制备后获得化合物 **11** (18.7 mg, 58.0 min)、**13** (14.4 mg, 54.5 min)、**14** (7.1 mg, 59.2 min)、**15** (28.0 mg, 69.1 min)、**18** (5.9 mg, 51.9 min)、**22** (85.5 mg, 79.5 min)、**23** (18.9 mg, 82.0 min)、**24** (260.5 mg, 82.5 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色无定形粉末, 紫外灯下显蓝色荧光, ESI-MS 显示 m/z 为 479 $[M-H]^-$,

HR-ESI-MS 显示 m/z 为 503.115 9 $[M+Na]^+$ (计算值 503.115 6), 分子式为 $C_{22}H_{24}O_{12}$, UV 最大吸收为 231、262 nm。氢谱中显示有 1 个羟基信号 δ 12.53 (1H, s), 为 1 位羟基取代, 并与 9 位羰基形成分子内氢键。其他信号有 1 组 1,2,4-三取代相互耦合的 3 个芳氢质子 δ 7.70 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-5), 7.69 (1H, d, $J = 2.9$ Hz, H-8), 7.60 (1H, dd, $J = 9.2, 2.9$ Hz, H-6), 1 个糖端基质子 δ 4.96 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3 个甲氧基质子 δ 4.05 (3H, s, 3-OCH₃), 3.88 (3H, s, 2-OCH₃), 3.81 (3H, s, 4-OCH₃)。碳谱显示 22 个碳信号, 其中包括归属于酮碳骨架的 13 个信号: δ 180.8、154.0、153.9、150.8、149.8、145.5、134.8、132.1、126.1、119.8、119.5、109.9、104.2。高场区域有葡萄糖基 6 个碳信号: δ 101.2、77.1、76.3、73.2、69.5、60.6。由糖端基氢的耦合常数 (7.5 Hz) 推断葡萄糖为 β 型, 化合物经糖水解、衍生化后, 通过

高效液相色谱法与标准单糖衍生物色谱图进行比对, 根据标准单糖衍生物的保留时间确定为 β -D-葡萄糖^[9]。化合物 **1** 的 HMBC (表 1) 显示葡萄糖端基氢信号 δ 4.96 与 δ 153.9 (C-7) 相关, 可确定糖的取代位置是在 C-7 位, 甲氧基信号 δ 3.88、4.05、3.81 与 δ 132.1、154.0、134.8 相关, 即 2~4 号位为甲氧基取代。结合所有波谱数据, 确定化合物 **1** 的结构为 1-羟基-2,3,4-三甲氧基吡喃-7-O- β -D-葡萄糖苷, 为 1 个新化合物, 命名为 2-甲氧基金不换苷。

化合物 **2**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 421 $[M-H]^-$, 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.08 (1H, s, 1-OH), 7.67 (1H, s, 3-OH), 6.90 (1H, s, 7-OH), 6.32 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-8), 6.15 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-5), 4.87 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.7 (C=O), 165.0 (C-3), 162.6 (C-1), 157.3 (C-4a), 150.6 (C-4b), 152.8 (C-6), 143.8 (C-7),

表 1 化合物 **1** 的核磁数据 (500/125 MHz, DMSO- d_6)
Table 1 NMR data of compound **1** (500/125 MHz, DMSO- d_6)

碳位	δ_H	δ_C (DEPT)	HMBC (H $\rightarrow$ C)
OH	12.53 (1H, s)	—	
1	—	149.8 (s)	
2	—	132.1 (s)	
3	—	154.0 (s)	
4	—	134.8 (s)	
4a	—	145.5 (s)	
4b	—	150.8 (s)	
5	7.70 (1H, d, $J = 9.2$ Hz)	119.8 (d)	C-6, 8
6	7.60 (1H, dd, $J = 9.2, 2.9$ Hz)	126.1 (d)	C-4b, 5, 7, 8
7	—	153.9 (s)	
8	7.69 (1H, d, $J = 2.9$ Hz)	109.9 (d)	C-4b, 6, 7, 9
8a	—	119.5 (s)	
8b	—	104.2 (s)	
9	—	180.8 (s)	
2-OCH ₃	3.88 (3H, s)	61.7 (q)	C-2
3-OCH ₃	4.05 (3H, s)	61.5 (q)	C-3
4-OCH ₃	3.81 (3H, s)	60.6 (q)	C-4
glc-1'	4.96 (1H, d, $J = 7.5$ Hz)	101.2 (d)	C-7
glc-2'	3.26 (1H, m)	73.2 (d)	
glc-3'	3.35 (1H, m)	77.1 (d)	
glc-4'	3.30 (1H, m)	69.5 (d)	
glc-5'	3.31 (1H, m)	76.3 (d)	
glc-6'	3.65 (1H, m), 3.83 (1H, m)	60.6 (t)	

111.3 (C-8a), 110.2 (C-8), 103.2 (C-5), 102.0 (C-1'), 101.5 (C-8b), 97.9 (C-2), 93.8 (C-4), 77.2 (C-5'), 75.9 (C-3'), 73.3 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.5 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **2** 为台湾肺草吡啶酮苷。

化合物 **3**: 黄色针晶 (EtOH), ESI-MS m/z : 451 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.67 (1H, s, 1-OH), 7.65 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-5), 7.60 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-8), 7.58 (1H, dd, $J = 9.1, 2.6$ Hz, H-6), 6.81 (1H, s, H-4), 5.18 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.94 (3H, s, 7-OCH₃), 3.72 (3H, s, 2-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.4 (C = O), 158.9 (C-3), 153.9 (C-7), 153.2 (C-1), 153.0 (C-4a), 150.8 (C-4b), 131.2 (C-2), 125.8 (C-6), 120.0 (C-8a), 119.2 (C-5), 105.9 (C-8), 103.1 (C-8b), 101.2 (C-1'), 93.4 (C-4), 77.2 (C-3'), 76.4 (C-5'), 73.3 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.6 (C-6'), 60.1 (2-OCH₃), 56.7 (7-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为 1-羟基-2,7-二甲氧基吡啶酮-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 450 $[M]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.66 (1H, s, OH-1), 7.68 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-8), 7.64 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-5), 7.57 (1H, dd, $J = 9.1, 3.1$ Hz, H-6), 6.58 (1H, s, H-2), 4.96 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃), 3.79 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.3 (C = O), 160.1 (C-3), 158.3 (C-1), 154.0 (C-7), 151.0 (C-4b), 149.0 (C-4a), 128.3 (C-4), 126.0 (C-6), 120.2 (C-8a), 119.6 (C-5), 110.4 (C-8), 102.4 (C-8b), 101.41 (C-1'), 95.2 (C-2), 77.3 (C-3'), 76.5 (C-5'), 73.4 (C-2'), 69.7 (C-4'), 61.2 (C-6'), 60.8 (3-OCH₃), 56.8 (4-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为 1-羟基-3,4-二甲氧基吡啶酮-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 419 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 12.66 (1H, s, OH-1), 7.61 (1H, d, $J = 2.9$ Hz, H-8), 7.48 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-5), 7.41 (1H, dd, $J = 9.2, 2.9$ Hz, H-6), 6.69 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 6.49 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 4.98 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 182.1 (C = O), 165.9 (C-3), 164.3 (C-4a), 159.1 (C-1), 157.8 (C-7), 152.3 (C-4b), 126.1 (C-5), 122.0 (C-8a), 120.3 (C-6), 106.4 (C-8), 105.3 (C-8b), 101.5 (C-1'), 99.9 (C-4), 95.8

(C-2), 78.4 (C-5'), 77.8 (C-3'), 74.7 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.4 (C-6'), 56.4 (3-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为蛇胆草吡啶酮苷 B。

化合物 **6**: 黄色无定形固体, ESI-MS m/z : 451 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.66 (1H, s, OH-1), 7.69 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-8), 7.64 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-5), 7.57 (1H, dd, $J = 9.3, 2.8$ Hz, H-6), 6.57 (1H, s, H-2), 5.12 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.92 (3H, s, 7-OCH₃), 3.79 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.2 (C = O), 159.9 (C-1), 158.2 (C-3), 153.9 (C-7), 150.9 (C-4b), 148.8 (C-4a), 128.2 (C-4), 125.8 (C-6), 120.1 (C-8a), 119.4 (C-5), 110.2 (C-8), 102.3 (C-8b), 101.3 (C-1'), 95.1 (C-2), 77.2 (C-3'), 76.4 (C-5'), 73.3 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.6 (C-6'), 61.0 (4-OCH₃), 56.6 (7-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为四数獐牙菜吡啶酮苷 A。

化合物 **7**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 611 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.98 (1H, s, OH-7), 7.54 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5), 7.40 (1H, dd, $J = 8.9, 2.3$ Hz, H-6), 7.27 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 4.88 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.76 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.03 (3H, s, 2-OCH₃), 3.94 (3H, s, 3-OCH₃), 3.82 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.5 (C = O), 154.0 (C-7), 152.4 (C-3), 148.1 (C-4b), 147.4 (C-1), 144.5 (C-4a), 142.5 (C-4), 137.4 (C-2), 124.2 (C-6), 122.0 (C-8a), 119.1 (C-5), 110.8 (C-8b), 108.6 (C-8), 104.4 (C-1'), 103.6 (C-1''), 76.5 (C-3', 3''), 76.3 (C-5'), 74.0 (C-2'), 73.2 (C-2''), 69.8 (C-4'), 69.5 (C-4''), 68.3 (C-6'), 65.4 (C-5''), 61.7 (2-OCH₃), 61.53 (3-OCH₃), 61.4 (4-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[15], 故鉴定化合物 **7** 为滇黄芩苷 B。

化合物 **8**: 淡黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 679 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.66 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 7.48 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 7.35 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-7), 4.91 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 4.39 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-1''), 4.05 (3H, s, 3-OCH₃), 4.00 (3H, s, 2-OCH₃), 3.98 (3H, s, 5-OCH₃), 3.83 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.5 (C = O), 152.4 (C-3), 148.2 (C-5), 147.2 (C-4a), 144.7 (C-4b), 144.4 (C-1), 142.7 (C-4), 137.6 (C-2), 124.0 (C-7), 122.2 (C-8a), 116.5 (C-8), 116.2 (C-6), 111.2 (C-8b), 104.3 (C-1'), 102.9 (C-1''),

76.6 (C-3'), 76.6 (C-3''), 76.4 (C-5'), 76.3 (C-5''), 74.0 (C-2'), 73.4 (C-2''), 69.9 (C-4'), 69.8 (C-4''), 68.3 (C-6'), 61.6 (2-OCH₃), 61.5 (4-OCH₃), 61.4 (3-OCH₃), 60.8 (C-6''), 56.6 (5-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为 2,3,4,5-四甲氧基吡喃-1-*O*-龙胆二糖苷。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 626 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.64 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-5), 7.51 (1H, d, J = 2.9 Hz, H-8), 7.44 (1H, dd, J = 9.2, 2.9 Hz, H-6), 5.53 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 4.73 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 4.04 (3H, s, 3-OCH₃), 3.94 (3H, s, 2-OCH₃), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃), 3.83 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.3 (C = O), 155.8 (C-3), 152.5 (C-1), 149.2 (C-4a), 147.4 (C-4b), 144.4 (C-2), 142.6 (C-7), 137.4 (C-4), 124.4 (C-6), 121.8 (C-8a), 119.4 (C-5), 111.0 (C-8b), 105.8 (C-8), 104.3 (C-1''), 103.6 (C-1'), 76.4 (C-3'), 76.3 (C-3''), 74.0 (C-5'), 73.2 (C-2', 2''), 69.8 (C-4'), 69.5 (C-4''), 68.2 (C-5''), 65.4 (C-6'), 61.8 (2-OCH₃), 61.5 (4-OCH₃), 61.4 (3-OCH₃), 55.7 (7-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[7], 故鉴定化合物 **9** 为 2,3,4,7-四甲氧基吡喃-1-*O*- β -D-木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 黄色针晶 (EtOH), ESI-MS m/z : 597 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.66 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-8), 7.44 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 7.33 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-7), 7.08 (1H, s, H-4), 4.96 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 4.76 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 3.98 (3H, s, 3-OCH₃), 3.95 (3H, s, 2-OCH₃), 3.78 (3H, s, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.2 (C = O), 159.3 (C-3), 153.9 (C-4a), 148.6 (C-1), 147.9 (C-5), 144.7 (C-4b), 139.2 (C-2), 123.8 (C-7), 112.3 (C-8a), 116.5 (C-8), 115.7 (C-6), 109.0 (C-8b), 104.3 (C-1''), 103.5 (C-1'), 97.4 (C-4), 76.6 (C-3''), 76.5 (C-3'), 76.3 (C-5'), 74.0 (C-2''), 73.3 (C-2'), 69.8 (C-4''), 69.5 (C-4'), 68.0 (C-6'), 65.5 (C-5''), 60.9 (2-OCH₃), 56.78 (3-OCH₃), 56.20 (5-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为 2,3,5-三甲氧基吡喃-1-*O*- β -D-木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 288 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.57 (1H, s, 1-OH), 7.62 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-5), 7.46 (1H, d, J =

2.6 Hz, H-8), 7.44 (1H, dd, J = 8.9, 2.6 Hz, H-6), 6.26 (1H, s, H-2), 3.85 (3H, s, 7-OCH₃), 3.80 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 179.7 (C = O), 158.9 (C-3), 157.6 (C-1), 155.7 (C-7), 150.1 (C-4b), 149.5 (C-4a), 127.5 (C-4), 124.5 (C-6), 120.0 (C-8a), 119.5 (C-5), 105.7 (C-8), 101.8 (C-8b), 98.1 (C-2), 60.9 (4-OCH₃), 55.8 (7-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[18], 故鉴定化合物 **11** 为 1,3-二羟基-4,7-二甲氧基吡喃。

化合物 **12**: 黄色针状结晶 (EtOH), ESI-MS m/z : 317 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.63 (1H, s, 1-OH), 10.12 (1H, s, 7-OH), 7.60 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-5), 7.42 (1H, d, J = 2.9 Hz, H-8), 7.34 (1H, dd, J = 9.1, 2.9 Hz, H-6), 4.04 (3H, s, 2-OCH₃), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.80 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.0 (C = O), 154.1 (C-7), 153.8 (C-3), 149.7 (C-1), 149.2 (C-4b), 145.6 (C-4a), 134.6 (C-2), 132.1 (C-4), 125.3 (C-6), 119.5 (C-8a), 119.5 (C-5), 107.5 (C-8), 104.1 (C-8b), 61.7 (2-OCH₃), 61.5 (3-OCH₃), 60.6 (4-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为 1,7-二羟基-2,3,4-三甲氧基吡喃。

化合物 **13**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 287 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.77 (1H, s, 1-OH), 10.06 (1H, s, 7-OH), 7.55 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5), 7.40 (1H, d, J = 2.9 Hz, H-8), 7.57 (1H, dd, J = 9.0, 2.9 Hz, H-6), 6.56 (1H, s, H-2), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃), 3.78 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 180.4 (C = O), 159.7 (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), 60.9 (3-OCH₃), 56.6 (4-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为 1,7-二羟基-3,4-二甲氧基吡喃。

化合物 **14**: 黄色针晶 (EtOH), ESI-MS m/z : 258 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.86 (1H, s, 1-OH), 7.56 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-5), 7.48 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-8), 7.43 (1H, dd, J = 9.1, 3.0 Hz, H-6), 6.33 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-4), 6.16 (H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 3.85 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 179.3 (C = O), 166.8 (C-3), 162.7 (C-1), 157.5 (C-4a), 155.7 (C-7), 150.0 (C-4b), 124.4 (C-6), 120.3 (C-8a), 119.3 (C-5), 105.3 (C-8), 101.7 (C-8b),

98.3 (C-2), 94.1 (C-4), 55.8 (3-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[19], 故鉴定化合物 **14** 为 1,7-二羟基-3-甲氧基吡酮。

化合物 **15**: 黄色针晶 (EtOH), ESI-MS m/z : 355 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.51 (1H, s, OH-1), 7.67 (1H, m, H-8), 7.52 (1H, m, H-6), 7.39 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-7), 4.05 (3H, s, 2-OCH₃), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.81 (3H, s, 4-OCH₃), 3.73 (3H, s, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.2 (C = O), 153.8 (C-1), 149.7 (C-2), 148.3 (C-3), 145.6 (C-5), 134.9 (C-8b), 132.4 (C-4a), 124.3 (C-8), 120.0 (C-4b), 117.1 (C-7), 115.7 (C-6), 104.4 (C-8a), 95.1 (C-4), 61.5 (2-OCH₃), 61.5 (3-OCH₃), 60.6 (4-OCH₃), 56.5 (5-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为 1-羟基-2,3,4,5-四甲氧基吡酮。

化合物 **16**: 黄色针晶 (EtOH), ESI-MS m/z : 333 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.57 (1H, s, 1-OH), 7.65 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-5), 7.47 (1H, dd, J = 9.6, 3.3 Hz, H-6), 7.45 (1H, d, J = 3.3 Hz, H-8), 4.05 (3H, s, 3-OCH₃), 3.87 (3H, s, 2-OCH₃), 3.85 (3H, s, 7-OCH₃), 3.81 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 180.8 (C = O), 155.8 (C-7), 153.9 (C-3), 150.2 (C-4b), 149.7 (C-1), 145.5 (C-4a), 134.8 (C-2), 132.1 (C-4), 125.4 (C-6), 119.7 (C-8a), 119.6 (C-5), 104.9 (C-8), 104.1 (C-8b), 61.7 (2-OCH₃), 61.5 (4-OCH₃), 60.6 (3-OCH₃), 55.8 (7-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[22], 故鉴定化合物 **16** 为 1-羟基-2,3,4,7-四甲氧基吡酮。

化合物 **17**: 黄色针晶 (EtOH), ESI-MS m/z : 303 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.65 (1H, s, 1-OH), 7.62 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-8), 7.47 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-7), 7.35 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 6.49 (1H, s, H-4), 3.93 (3H, s, 2-OCH₃), 3.72 (3H, s, 3-OCH₃), 3.37 (3H, s, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 180.5 (C = O), 160.2 (C-3), 153.2 (C-4a), 152.7 (C-1), 148.1 (C-5), 145.7 (C-4b), 131.4 (C-2), 124.1 (C-7), 120.3 (C-8a), 116.7 (C-8), 115.6 (C-6), 103.4 (C-8b), 91.6 (C-4), 60.1 (2-OCH₃), 56.7 (3-OCH₃), 56.3 (5-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[17], 故鉴定化合物 **17** 为 1-羟基-2,3,5-三甲氧基吡酮。

化合物 **18**: 黄色固体, ESI-MS m/z : 303 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.71 (1H, s,

OH-1), 7.55 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 7.47 (1H, d, J = 2.9 Hz, H-8), 7.44 (1H, dd, J = 8.7, 2.9 Hz, H-6), 6.76 (1H, s, H-4), 3.98 (3H, s, 2-OCH₃), 3.93 (3H, s, 3-OCH₃), 3.91 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 180.2 (C = O), 160.0 (C-1), 155.8 (C-4b), 153.1 (C-3), 152.9 (C-4a), 150.2 (C-7), 131.1 (C-2), 124.9 (C-6), 119.8 (C-8a), 119.3 (C-5), 104.9 (C-8), 103.0 (C-8b), 91.2 (C-4), 60.1 (2-OCH₃), 56.7 (3-OCH₃), 56.3 (7-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[23], 故鉴定化合物 **18** 为 1-羟基-2,3,7-三甲氧基吡酮。

化合物 **19**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 357 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.58 (1H, s, H-3), 5.54 (1H, m, H-8), 5.54 (1H, m, H-10), 5.27 (1H, m, H-10), 4.65 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1), 4.44 (1H, m, H-7), 4.36 (1H, m, H-7), 3.20~3.70 (6H, m, H-2'~6'), 2.69 (1H, m, H-9), 1.75 (1H, m, H-6), 1.70 (1H, m, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 168.5 (C-11), 154.0 (C-3), 133.3 (C-8), 120.8 (C-10), 106.0 (C-4), 99.6 (C-1'), 97.9 (C-1), 78.4 (C-5'), 77.8 (C-3'), 74.7 (C-2'), 71.5 (C-4'), 69.7 (C-7), 62.6 (C-6'), 47.8 (C-9), 28.4 (C-5), 25.9 (C-6)。以上数据与文献对照基本一致^[24], 故鉴定化合物 **19** 为獐牙菜苷。

化合物 **20**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 401 [M+COOH]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.45 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-3), 5.73 (1H, m, H-8), 5.72 (1H, m, H-1), 5.64 (1H, m, H-6), 5.22 (2H, m, H-10), 5.07 (2H, m, H-7), 4.69 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-1'), 3.32 (1H, m, H-9); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 166.9 (C = O), 150.8 (C-3), 134.8 (C-8), 126.6 (C-5), 119.0 (C-10), 117.6 (C-6), 104.9 (C-4), 100.1 (C-1'), 98.7 (C-1), 78.2 (C-5'), 77.8 (C-3'), 74.4 (C-2'), 71.4 (C-4'), 71.2 (C-7), 62.6 (C-6'), 46.4 (C-9)。以上数据与文献对照基本一致^[24], 故鉴定化合物 **20** 为龙胆苦苷。

化合物 **21**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 375 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.51 (1H, s, H-3), 5.58 (1H, s, H-1), 4.45 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 2.82 (1H, dd, J = 7.7, 1.3 Hz, H-9), 1.74 (1H, m, H-6b), 1.68 (1H, d, J = 13.8 Hz, H-6a); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.5 (C-11), 152.1 (C-3), 132.9 (C-8), 120.5 (C-10), 108.1 (C-4), 98.3 (C-1'), 96.5 (C-1), 77.5 (C-5'), 76.1 (C-3'), 72.9 (C-2'), 70.0 (C-4'), 64.2 (C-7), 62.5 (C-5), 60.9 (C-6'), 50.0 (C-9), 32.1

(C-6)。以上数据与文献对照基本一致^[24], 故鉴定化合物 **21** 为獐芽菜苦苷。

化合物 **22**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 501 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.74 (1H, s, ph-OH), 6.97, 7.23, 7.29, 7.31 (4H, m, ph-H-6'', 5'', 4'', 2''), 7.21 (1H, s, H-3), 4.17 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.67 (1H, m, H-5), 2.58 (2H, m, H-7), 1.32~1.64 (2H, m, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 165.2 (C = O), 163.3 (C-11), 157.4 (C-3''), 150.7 (C-3), 131.8 (C-8), 130.8 (C-1''), 129.6 (C-5''), 120.6 (C-10), 120.3 (C-6''), 119.6 (C-4''), 115.5 (C-2''), 104.6 (C-4), 95.2 (C-1), 95.1 (C-1'), 77.6 (C-5'), 73.9 (C-2'), 73.5 (C-3'), 70.2 (C-4'), 67.4 (C-7), 60.8 (C-6'), 41.0 (C-9), 27.2 (C-5), 24.0 (C-6)。以上数据与文献对照基本一致^[25], 故鉴定化合物 **22** 为去乙酰德苦草苦苷。

化合物 **23**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 585 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.33 (1H, s, H-3), 7.09 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5'''), 6.71 (1H, m, H-4'''), 6.60 (1H, m, H-2'''), 6.59 (1H, m, H-6'''), 6.26 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4''), 6.06 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6''), 5.64 (1H, m, H-8), 5.61 (1H, m, H-6), 5.55 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-1), 5.16 (2H, m, H-10), 4.92 (1H, m, H-7), 4.86 (1H, m, H-7), 4.06 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.8 (C = O), 163.4 (C-11), 162.3 (C-5''), 161.9 (C-3''), 156.4 (C-3'''), 148.0 (C-3), 146.6 (C-1''), 144.1 (C-1'''), 133.6 (C-8), 128.0 (C-5'''), 124.8 (C-5), 119.3 (C-4'''), 118.0 (C-10), 116.6 (C-6), 114.9 (C-6'''), 113.2 (C-2'''), 111.1 (C-6''), 103.1 (C-4), 103.1 (C-2''), 101.6 (C-4''), 95.1 (C-1), 95.0 (C-1'), 77.5 (C-5'), 73.6 (C-2'), 73.2 (C-3'), 69.8 (C-4'), 68.7 (C-7), 60.8 (C-6'), 44.0 (C-9)。以上数据与文献对照基本一致^[26], 故鉴定化合物 **23** 为 amaronitidin。

化合物 **24**: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z : 609 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.43 (1H, s, H-3), 7.08 (1H, t, $J = 8.8$ Hz, H-5'''), 6.70 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-4'''), 6.60 (1H, s, H-2'''), 6.59 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6'''), 6.25 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-4''), 6.06 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6''), 1.44~1.69 (2H, m, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 169.3 (C = O), 163.7 (C-11), 162.0 (C-3''), 156.3 (C-3'''), 151.3 (C-3), 146.7 (C-1''), 144.3 (C-1'''), 131.8 (C-8), 128.0

(C-5'''), 120.6 (C-10), 119.2 (C-4'''), 114.8 (C-6'''), 113.2 (C-2'''), 111.2 (C-6''), 104.2 (C-4), 102.9 (C-2''), 101.7 (C-4''), 94.7 (C-1), 94.7 (C-1'), 77.5 (C-5'), 73.9 (C-2'), 73.1 (C-3'), 69.9 (C-4'), 67.5 (C-7), 60.7 (C-6'), 41.1 (C-9), 27.1 (C-5), 24.2 (C-6)。以上数据与文献对照基本一致^[25], 故鉴定化合物 **24** 为当药苦酯苷。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (6 卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 大理白族自治州人民政府. 大理中药资源志 [M]. 昆明: 云南民族出版社, 1991.
- [3] 云南省怒江傈僳族自治州卫生局. 怒江中草药 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1991.
- [4] 杨海龙. 复方金不换煎剂治疗慢性支气管炎 87 例 [J]. 中国民族民间医药杂志, 2002, 56(3): 144-145.
- [5] Ge Y B, Jiang Y, Zhou H, *et al.* Antitoxic effect of *Veratilla baillonii* on the acute toxicity in mice induced by *Aconitum brachypodum*, one of the genus *Aconitum* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2016, 179(1): 27-37.
- [6] Yu Y, Yi X J, Mei Z Y, *et al.* The water extract of *Veratilla baillonii* could attenuate the subacute toxicity induced by *Aconitum brachypodum* [J]. *Phytomedicine*, 2016, 23(13): 1591-1598.
- [7] 杨雁宾, 浦湘渝, 彭霞, 等. 金不换吡啶成分的研究 III 一个新吡啶成分的结构测定 [J]. 药学学报, 1995, 30(6): 440-442.
- [8] 段宝忠, 方海兰, 陈进汝, 等. 白族药黄秦艽中 3 种环烯醚萜苷类成分的含量测定 [J]. 中药材, 2014, 37(6): 1012-1014.
- [9] Gao R X, Liao M C, Huang X J, *et al.* Six new triterpene derivatives from *Aralia chinensis* var. *Dasyphyllodes* [J]. *Molecules*, 2016, 21: 1700-1708.
- [10] Ishiguro K, Fukumoto H, Suitani A, *et al.* Prenylated xanthenes from cell suspension cultures of *Hypericum patulum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(2): 435-437.
- [11] Odontuya G, Keisuke K, Sylvain R, *et al.* Xanthenes from *Halenia corniculata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(11): 1827-1828.
- [12] 杨雁宾, 周俊. 金不换吡啶成分的研究 I. 金不换吡啶及吡啶元的结构 [J]. 药学学报, 1980, 15(10): 625-629.
- [13] Yao S, Tang C P, Ye Y. Secoiridoids and xanthenes from *Tylophora secamonoides* Tsiang [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(6): 591-596.
- [14] Liao Z X, Li Y L, Wang M K, *et al.* Two new xanthone glycosides from *Swertia tetraptera* [J]. *Chin Chem Lett*, 2001, 12(5): 433-434.

- [15] 李忠荣, 邱明华, 聂瑞麟. 滇黄芩甙 A 和 B 的结构 [J]. 天然产物研究与开发, 1996, 8(1): 19-23.
- [16] Sun Y W, Sun Z H, Yu P Z. A new xanthone from *Halenia elliptica* D. Don [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(1): 88-92.
- [17] 李 玥. 湿生扁蕾的利胆有效成分研究 [J]. 西北药学杂志, 2013, 28(4): 346-349.
- [18] 张 进. 花锚的化学成分与生物活性研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2009.
- [19] 姜 勇, 屠鹏飞. 远志属植物中呋喃类化合物的结构特征和谱学规律 [J]. 北京大学学报: 医学版, 2004, 36(1): 94-98.
- [20] Yang X D, Xu L Z, Yang S L. Xanthones from the stems of *Securidaca inappendiculata* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(8): 1245-1249.
- [21] Mikhailova T M, Tankhaeva L M, Shul'ts E E, *et al.* Xanthones from *Halenia corniculata*. 3. Preparation of standard 1-hydroxy-2,3,4,5-tetramethoxyxanthone [J]. *Chem Nat Compd*, 2005, 41(5): 513-515.
- [22] Shi G F, Lu R H, Yang Y S, *et al.* Isolation and crystal structure of xanthones from *Swertia chirayita* [J]. *Chin J Struct Chem*, 2004, 23(10): 1164-1168.
- [23] Stout G H, Balkenhol W J. Xanthones of the Gentianaceae-I: *Frasera caroliniensis* Walt. [J]. *Tetrahedron*, 1969, 25(9): 1947-1960.
- [24] 李干鹏, 曾思为, 黄飞燕, 等. 西南獐芽菜的化学成分研究 (I) [J]. 云南民族大学学报: 自然科学版, 2011, 20(5): 350-352.
- [25] 蔡 乐, 王 曙, 李 涛, 等. 印度獐牙菜的化学成分研究 [J]. 华西药学杂志, 2006, 21(2): 111-113.
- [26] Kawahara N, Masuda K, Sekita S, *et al.* A new secoiridoid glucoside, amaronitidin, from the Peruvian folk medicine "Hercampuri" (*Gentianella nitida*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(6): 771-772.