

## 东北茶藨子化学成分研究

李彦, 周宝萍, 张皖晋, 杨国林, 张春磊, 曹征宇\*

中国药科大学中药学院 江苏省中药评价与转化重点实验室, 江苏 南京 211198

**摘要:** 目的 对东北茶藨子 *Ribes mandshuricum* 进行化学成分研究。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex LH 20、MCI、半制备 HPLC 进行成分分离, 并根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从东北茶藨子 95%乙醇提取物的各萃取部位中分离得到 27 个化合物, 分别鉴定为山柰酚 (1)、山柰酚-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (2)、山柰酚-3-O- $\alpha$ -L-阿拉伯糖苷 (3)、山柰酚-3-O- $\alpha$ -L-阿拉伯糖基-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷 (4)、山柰酚-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷 (5)、山柰酚-3,7-二-O- $\alpha$ -L-二鼠李糖苷 (6)、山柰酚-3-O- $\beta$ -D-半乳糖基-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷 (7)、山柰酚-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖基-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷 (8)、槲皮素 (9)、槲皮素-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷 (10)、槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖基-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷 (11)、杨梅素-3,7-二-O- $\alpha$ -L-二鼠李糖苷 (12)、槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖基-7-O- $\beta$ -D-半乳糖苷 (13)、对羟基苯甲酸 (14)、原儿茶酸 (15)、香草酸 (16)、pleoside (17)、丁香酸葡萄糖苷 (18)、juniperoside (19)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸乙酯 (20)、菜豆酸 (21)、脱落酸 (22)、jasminoside E (23)、conocarpan (24)、豆甾-4-烯-3,6-二酮 (25)、豆甾-4-烯-3-酮 (26)、24-ethylcholesta-4,24(28)Z-lien-3-one (27)。结论 化合物 20 可能为人工产物, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 东北茶藨子; 山柰酚; 山柰酚-3-O- $\alpha$ -L-阿拉伯糖基-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷; 槲皮素; 杨梅素-3,7-二-O- $\alpha$ -L-二鼠李糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)04-0772-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.04.003

## Chemical constituents from aerial parts of *Ribes mandshuricum*

LI Yan, ZHOU Bao-ping, ZHANG Wan-jin, YANG Guo-lin, ZHANG Chun-lei, CAO Zheng-yu

Jiangsu Key Laboratory of TCM Evaluation and Translational Research, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China

**Abstract:** **Objective** To study the chemical constituents of 95% ethanol extract of *Ribes mandshuricum*. **Methods** A total of 27 compounds were isolated from *R. mandshuricum* using a combination of solvent extraction, silica gel, ODS, Sephadex LH-20, MCI column chromatography, recrystallization, and semi-preparative HPLC. Their chemical structures were elucidated by physicochemical properties and spectroscopic methods. **Results** These compounds were determined as kaempferol (1), kaempferol-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (2), kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-arabinopyranoside (3), kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-arabinofuranosyl-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (4), kaempferol-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (5), kaempferol-3,7-di-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (6), kaempferol-3-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (7), kaempferol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside-7-O- $\alpha$ -L-rhamnoside (8), quercetin (9), quercetin-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (10), quercetin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (11), myricetin-3,7-di-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (12), quercetin-7-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (13), *p*-hydroxybenzoic acid (14), protocatechuic acid (15), vanillic acid (16), pleoside (17), glucosyringic acid (18), juniperoside (19), ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate (20), phaseic acid (21), abscisic acid (22), jasminoside E (23), conocarpan (24), (24R)-24-ethylcholest-4-en-3,6-dione (25), (24R)-24-ethylcholest-4-en-3-dione (26), and 24-ethylcholesta-4,24(28)Z-lien-3-one (27). **Conclusion** Compound 20 might be an artifact presumably formed during the extraction process, and the others are isolated from the title plant for the first time.

**Key words:** *Ribes mandshuricum* (Maxim.) Kom.; kaempferol; kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-arabinofuranosyl-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside; quercetin; myricetin-3,7-di-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside

东北茶藨子 *Ribes mandshuricum* (Maxim.) Linn. 植物, 果实红色可食, 又称满洲茶藨子(《华北植物经济志要》)、山麻子(《中国高等植物图鉴》)、Kom. 为虎耳草科 (Saxifragaceae) 茶藨属 *Ribes*

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 国家自然科学基金面上基金资助项目 (21777192, 81473539); 中国博士后科学基金资助项目 (2015M571844); 国家自然科学基金青年基金资助项目 (81603389); 江苏省自然基金资助项目 (BK20141357, BK20160764, BK20160754)

作者简介: 李彦, 硕士在读。E-mail: lsweets@163.com

\*通信作者 曹征宇, 博士生导师, 研究方向为中药化学及药理。Tel: (025)86185955 E-mail: zycao1999@hotmail.com

东北醋栗(《小兴安岭木本植物》)、狗葡萄、山樱桃、灯笼果(东北)。其主要分布于中国东北地区黑龙江、吉林、辽宁等省,朝鲜北部和西伯利亚也有分布<sup>[1]</sup>。《晶珠本草》中记载:茶藨属植物性甘、微寒,有滋补止泻、敛毒、除黄水之效,并具有收敛各种脉管病的功效<sup>[2]</sup>。茶藨子的芽、花和嫩叶用沸水冲饮,可代茶用,具有清热、明目、润肝、利尿、强心、抗菌之功能<sup>[3]</sup>。茶藨子果实可入药,味酸,性温,具有解表之功能;水煎服,主治感冒;果实含大量维生素C,具有防治坏血病和多种传染病的作用。民间验方用其根泡酒,用于治疗风湿症<sup>[4]</sup>。大量研究表明茶藨属植物主要含黄酮类<sup>[5-7]</sup>、有机酸类<sup>[1,8]</sup>、萜类、多酚类<sup>[9-10]</sup>、甾体类<sup>[11]</sup>、生物碱类<sup>[12]</sup>、维生素、糖类<sup>[1,8]</sup>、氨基酸类和矿物质元素<sup>[13]</sup>等化学成分,并且发现这些化学成分具有抗氧化、抗病毒、抗炎、抗肿瘤等药理作用<sup>[14]</sup>。茶藨属植物的开发研究虽已得到重视,但对于茶藨属中的东北茶藨子开发利用还比较少。到目前为止,未见该植物化学成分和药理作用方面的文献报道。本实验从东北茶藨子95%乙醇提取物的各萃取部位中分离得到27个化合物,分别鉴定为山柰酚(kaempferol, **1**)、山柰酚-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(kaempferol-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, **2**)、山柰酚-3-O- $\alpha$ -L-阿拉伯糖苷(kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-arabinopyranoside, **3**)、山柰酚-3-O- $\alpha$ -L-阿拉伯糖基-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-arabinofuranosyl-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside, **4**)、山柰酚-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(kaempferol-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside, **5**)、山柰酚-3,7-二-O- $\alpha$ -L-二鼠李糖苷(kaempferol-3,7-di-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside, **6**)、山柰酚-3-O- $\beta$ -D-半乳糖基-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(kaempferol-3-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside, **7**)、山柰酚-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖基-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(kaempferol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside-7-O- $\alpha$ -L-rhamnoside, **8**)、槲皮素(quercetin, **9**)、槲皮素-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(quercetin-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside, **10**)、槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖基-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(quercetin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside, **11**)、杨梅素-3,7-二-O- $\alpha$ -L-二鼠李糖苷(myricetin-3,7-di-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside, **12**)、槲皮素-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖基-7-O- $\beta$ -D-半乳糖苷(quercetin-7-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside, **13**)、对羟基苯甲酸(*p*-hydroxybenzoic acid, **14**)、原儿茶酸

(protocatechuic acid, **15**)、香草酸(vanillic acid, **16**)、pleoside(**17**)、丁香酸葡萄糖苷(glucosyringic acid, **18**)、juniperoside(**19**)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸乙酯(ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate, **20**)、菜豆酸(phaseic acid, **21**)、脱落酸(abscisic acid, **22**)、jasminoside E(**23**)、conocarpan(**24**)、豆甾-4-烯-3,6-二酮[(24R)-24-ethylcholest-4-en-3,6-dione, **25**]、豆甾-4-烯-3-酮[(24R)-24-ethylcholest-4-en-3-dione, **26**]、24-ethylcholesta-4,24(28)Z-lien-3-one(**27**)。除化合物**20**可能为人工产物,其余化合物均为首次从该植物中分离得到。通过对东北茶藨子化学成分的研究,以期为今后对其药理活性等进一步研究奠定物质基础。

## 1 仪器与材料

Bruker AM-500 超导核磁共振波谱仪(瑞士Bruker公司);安捷伦1260高效液相色谱仪(美国安捷伦公司);RE-2000B旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);ZF-2型三用紫外仪(上海市安亭电子仪器厂);KQ-300E超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);HH-6数显恒温水浴锅(国华电器有限公司);Welch Ultimate系列XB-C<sub>18</sub>色谱柱及反相柱色谱硅胶(上海Welch公司);柱色谱硅胶(200~300目)及薄层色谱硅胶GF<sub>254</sub>(青岛海洋化工有限公司);葡聚糖凝胶Sephadex LH-20(美国GE公司);所有试剂均为分析纯或色谱纯。

东北茶藨子(茎、叶)于2015年9月购自中国吉林省通化市,由中国药科大学中药资源系生药学专业余伯阳教授鉴定为虎耳草科茶藨属植物东北茶藨子*Ribes mandshuricum* (Maxim.) Kom.的茎、叶。标本(JN20150901)存放于中国药科大学江苏省中药评价与转化重点实验室。

## 2 提取与分离

将干燥的东北茶藨子56 kg,以95%乙醇回流提取3次,每次4 h,合并提取液,减压回收乙醇得浸膏1.57 kg。将浸膏用适量的水溶散,依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取,回收溶剂分别得石油醚萃取物(505 g)、醋酸乙酯萃取物(102 g)、正丁醇萃取物(320 g)和水相提取物(约600 g)。

石油醚部位(Fr. I)经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(1:0、50:1、25:1、20:1、15:1、10:1、5:1、3:1、1:1、0:1)梯度洗脱,得到6个流分(Fr. Ia~If),Fr. Ib再经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(30:1)洗脱,得到Fr. Ib1、Fr. Ib2。

Fr. Ib2 经 HPLC (100%乙腈) 分离得化合物 **26** (65.8 mg)、**27** (20 mg)。Fr. Ic 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 得到 Fr. Ic1, Fr. Ic2。Fr. Ic2 经制备高效液相色谱 (PHPLC) 分离 (97%乙腈) 得化合物 **25** (13 mg)。Fr. Ie 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 得到 Fr. Ie1、Fr. Ie2。Fr. Ie2 经 PHPLC (56% 甲醇) 分离得化合物 **20** (8.3 mg)。Fr. If 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 得到 Fr. If1~If3。Fr. If3 经 PHPLC (80%甲醇) 分离得化合物 **24** (19 mg)。

醋酸乙酯部位 (Fr. II) 经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇 (50:1、30:1、25:1、20:1、15:1、10:1、5:1、3:1、1:1) 梯度洗脱, 经 TLC 检测合并后得 13 个流分 (Fr. IIa~IIm)。Fr. IIb 采用重结晶过滤得化合物 **16** (2.11 g)。Fr. IIc 经 Sephadex LH-20 (甲醇), 结合 PHPLC (37%甲醇) 分离得化合物 **22** (32 mg)。Fr. IId 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 得到 Fr. IId1~IId3。Fr. IId2 经 PHPLC (0.1%三氟乙酸-32%甲醇) 分离得化合物 **14** (16 mg), Fr. IId3 经 PHPLC (0.1%三氟乙酸-46%甲醇) 分离得化合物 **21** (14 mg)。Fr. IId 经 MCI 柱色谱, 甲醇-水 (25%~65%) 梯度洗脱得到 Fr. IId1~IId3。Fr. IId1 经重结晶得化合物 **17** (2.96 g)。Fr. IId2 经 PHPLC (0.1%三氟乙酸-40%甲醇) 分离得化合物 **23** (11 mg)。Fr. IId 经 MCI 柱色谱, 甲醇-水 (20%~60%) 梯度洗脱, 结合 Sephadex LH-20 (甲醇) 分离得化合物 **1** (25 mg)。Fr. IIg 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (15%~65%) 梯度洗脱得到组份 Fr. IIg1~IIg3。Fr. IIg1 经 PHPLC (17%甲醇) 分离得化合物 **15** (43 mg)。Fr. IIg2 经 PHPLC (50%甲醇) 分离得化合物 **3** (290 mg)。Fr. IIg3 经 PHPLC (55%甲醇) 分离得化合物 **9** (12 mg)。Fr. IIh 采用重结晶滤过得化合物 **5** (730 mg)。Fr. Iii 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (20%~70%) 梯度洗脱结合 PHPLC (53%甲醇) 分离得化合物 **10** (12 mg)。Fr. IIk 采用重结晶滤过得化合物 **4** (2.44 g)。Fr. Iil 采用重结晶滤过得化合物 **6** (1.91 g)。Fr. IIm 经 Sephadex LH-20 (甲醇), 结合 PHPLC (37%甲醇) 分离得化合物 **2** (7.7 mg)。

正丁醇部位 (Fr. III) 经 D101 大孔树脂以乙醇-水 (0~60%) 梯度洗脱, 得到 5 个组份 Fr. IIIa~IIIe。Fr. IIIb 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (5%~40%) 梯度洗脱得 3 个流分 (Fr. IIIb1~IIIb3)。Fr. IIIb1 经 PHPLC (0.1%三氟乙酸-15%甲醇) 分离得化合物 **18** (20 mg)。Fr. IIIc 经 MCI 柱色谱, 甲醇-水 (15%~

65%) 梯度洗脱得到 Fr. IIIc1~IIIc3。Fr. IIIc1 经 PHPLC (0.1%三氟乙酸-17%乙腈) 分离得化合物 **12** (28 mg), Fr. IIIc2 经 PHPLC (0.05%三氟乙酸-32% 甲醇) 分离得化合物 **13** (11 mg)、**11** (17 mg)。Fr. IIIc3 经 PHPLC (0.05%三氟乙酸-33%甲醇) 分离得化合物 **19** (60.5 mg)。Fr. IIId 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (10%~60%) 梯度洗脱得 3 个流分 (Fr. IIId1~IIId3), Fr. IIId2 经 PHPLC (0.05%三氟乙酸-33% 甲醇) 分离得化合物 **7** (47 mg)、**8** (16 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 8.03 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 146.8 (C-2), 135.6 (C-3), 175.8 (C-4), 156.1 (C-5), 98.1 (C-6), 163.8 (C-7), 93.4 (C-8), 160.6 (C-9), 103.0 (C-10), 121.6 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 159.1 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为山柰酚。

化合物 **2**: 灰黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 8.07 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.43 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.08 (1H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-1");  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 147.5 (C-2), 136.0 (C-3), 176.0 (C-4), 160.3 (C-5), 98.7 (C-6), 162.7 (C-7), 94.3 (C-8), 155.7 (C-9), 104.6 (C-10), 121.5 (C-1'), 129.6 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 159.3 (C-4'), 99.9 (C-1"), 73.1 (C-2"), 77.1 (C-3"), 69.5 (C-4"), 76.4 (C-5"), 60.6 (C-6")。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为山柰酚-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 **3**: 黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 8.08 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3', 5'), 6.45 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.21 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.50 (1H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-1");  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 156.7 (C-2), 133.4 (C-3), 177.6 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.1 (C-7), 93.6 (C-8), 156.3 (C-9), 104.0 (C-10), 120.7 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 108.0 (C-1"), 82.1 (C-2"), 77.1 (C-3"), 86.3 (C-4"), 60.8 (C-5")。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为山柰酚-3-O- $\alpha$ -L-阿拉伯糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 8.08 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3', 5'), 6.84 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.46 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.65 (1H, brs, H-1''), 1.13 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6''), 5.56 (1H, brs, H-1'''),  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 157.2 (C-2), 133.7 (C-3), 177.8 (C-4), 155.9 (C-5), 98.4 (C-6), 161.6 (C-7), 94.6 (C-8), 160.8 (C-9), 105.6 (C-10), 120.5 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 160.1 (C-4'), 99.3 (C-1''), 70.2 (C-2''), 70.0 (C-3''), 71.6 (C-4''), 69.8 (C-5''), 17.8 (C-6''), 108.1 (C-1'''), 82.1 (C-2'''), 77.1 (C-3'''), 86.4 (C-4'''), 60.9 (C-5'''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚-3-*O*- $\alpha$ -L-阿拉伯糖基-7-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖苷。

化合物 **5**: 黄色针晶(甲醇),  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 8.08 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.42 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.55 (1H, brs, H-1''), 1.13 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 147.3 (C-2), 136.0 (C-3), 176.0 (C-4), 160.3 (C-5), 98.8 (C-6), 161.4 (C-7), 94.3 (C-8), 155.7 (C-9), 104.6 (C-10), 121.5 (C-1'), 129.6 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 159.3 (C-4'), 98.4 (C-1''), 70.0 (C-2'''), 70.2 (C-3'''), 71.6 (C-4'''), 69.8 (C-5'''), 17.8 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为山柰酚-7-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 7.79 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.45 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.55 (1H, brs, H-1''), 5.12 (1H, brs, H-1'''), 1.13 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6''), 0.81 (3H, d,  $J = 5.5$  Hz, H-6''');  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 156.0 (C-2), 134.5 (C-3), 177.9 (C-4), 161.0 (C-5), 98.4 (C-6), 161.7 (C-7), 94.5 (C-8), 160.1 (C-9), 105.7 (C-10), 120.3 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 157.7 (C-4'), 101.8 (C-1''), 70.2 (C-2'''), 70.6 (C-3'''), 71.6 (C-4'''), 70.0 (C-5'''), 17.8 (C-6''), 99.4 (C-1'''), 70.1 (C-2'''), 70.3 (C-3'''), 71.1 (C-4'''), 69.8 (C-5'''), 17.4 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚-3,7-二-*O*- $\alpha$ -L-二鼠李糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 10.20 (1H, s,

4'-OH), 8.11 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3', 5'), 6.83 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.44 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.55 (1H, brs, H-1''), 5.43 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'''), 1.12 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-6'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 156.8 (C-2), 133.4 (C-3), 177.7 (C-4), 161.6 (C-5), 98.4 (C-6), 160.7 (C-7), 94.5 (C-8), 156.0 (C-9), 105.6 (C-10), 120.7 (C-1'), 131.0 (C-2', 6'), 115.0 (C-3', 5'), 160.7 (C-4'), 101.5 (C-1''), 71.2 (C-2'''), 73.0 (C-3'''), 67.9 (C-4'''), 75.8 (C-5'''), 60.2 (C-6'''), 99.3 (C-1'''), 70.0 (C-2'''), 70.2 (C-3'''), 71.6 (C-4'''), 69.8 (C-5'''), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[21]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚-3-*O*- $\beta$ -D-半乳糖-7-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 10.22 (1H, s, 4'-OH), 8.08 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3', 5'), 6.83 (1H, brs, H-8), 6.45 (1H, brs, H-6), 5.47 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1''), 5.55 (1H, brs, H-1'''), 1.12 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 156.0 (C-2), 133.7 (C-3), 177.7 (C-4), 156.7 (C-5), 98.3 (C-6), 161.5 (C-7), 94.2 (C-8), 160.8 (C-9), 105.4 (C-10), 120.8 (C-1'), 131.0 (C-2', 6'), 115.0 (C-3', 5'), 160.1 (C-4'), 101.0 (C-1''), 74.2 (C-2'''), 76.4 (C-3'''), 69.9 (C-4'''), 77.5 (C-5'''), 60.8 (C-6'''), 99.3 (C-1'''), 70.0 (C-2'''), 70.2 (C-3'''), 71.6 (C-4'''), 69.8 (C-5'''), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[22]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚-3-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-7-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖苷。

化合物 **9**: 黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 7.67 (1H, d, H-2'), 7.54 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6'), 6.88 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.40 (1H, brs, H-8), 6.18 (1H, brs, H-6);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 147.8 (C-2), 136.0 (C-3), 176.1 (C-4), 161.0 (C-5), 98.4 (C-6), 164.1 (C-7), 93.7 (C-8), 156.5 (C-9), 103.3 (C-10), 122.2 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.2 (C-3'), 147.1 (C-4'), 115.3 (C-5'), 120.2 (C-6'). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[23]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为槲皮素。

化合物 **10**: 黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 9.49 (1H, brs, 4'-OH), 7.72 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.89 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.79 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.42 (1H

d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.54 (1H, brs, H-1''), 1.13 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 147.9 (C-2), 136.1 (C-3), 175.9 (C-4), 160.4 (C-5), 98.8 (C-6), 161.4 (C-7), 94.2 (C-8), 155.7 (C-9), 104.6 (C-10), 121.8 (C-1'), 115.6 (C-2'), 145.3 (C-3'), 147.5 (C-4'), 115.2 (C-5'), 120.1 (C-6'), 98.8 (C-1''), 70.0 (C-2''), 70.3 (C-3''), 71.3 (C-4''), 69.8 (C-5''), 17.9 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[24]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素-7- $O$ - $\alpha$ -L-鼠李糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 9.72 (1H, s, 4'-OH), 7.62 (1H, brs, H-2'), 6.85 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.79 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.43 (1H d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.56 (1H, brs, H-1''), 5.47 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1'''), 1.12 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 156.0 (C-2), 133.6 (C-3), 177.6 (C-4), 160.8 (C-5), 98.4 (C-6), 161.6 (C-7), 94.2 (C-8), 156.6 (C-9), 105.6 (C-10), 121.0 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.6 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.7 (C-6'), 98.4 (C-1''), 70.0 (C-2''), 70.2 (C-3''), 71.6 (C-4''), 69.8 (C-5''), 17.8 (C-6''), 100.7 (C-1'''), 74.0 (C-2'''), 76.5 (C-3'''), 69.9 (C-4'''), 77.6 (C-5'''), 61.0 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[25]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素-3- $O$ - $\beta$ -D-葡萄糖-7- $O$ - $\alpha$ -L-鼠李糖苷。

化合物 **12**: 黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.66 (1H, s, 5-OH), 6.94 (1H, s, H-2', 6'), 6.74 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.45 (1H d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.55 (1H, brs, H-1''), 5.23 (1H, brs, H-1'), 1.14 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 160.9 (C-2), 136.6 (C-3), 177.8 (C-4), 161.0 (C-5), 99.4 (C-6), 161.7 (C-7), 94.3 (C-8), 158.0 (C-9), 145.8 (C-10), 119.4 (C-1'), 108.0 (C-2'), 145.8 (C-3'), 136.6 (C-4'), 145.8 (C-5'), 108.0 (C-6'), 102.0 (C-1''), 70.0 (C-2''), 70.4 (C-3''), 71.6 (C-4''), 69.9 (C-5''), 17.5 (C-6''), 98.5 (C-1'''), 70.2 (C-2'''), 70.6 (C-3'''), 71.3 (C-4'''), 69.8 (C-5'''), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[26]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为杨梅素-3,7- $O$ - $\alpha$ -L-二鼠李糖苷。

化合物 **13**: 黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 9.72 (1H, s, 4'-OH), 7.70 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-2'), 7.58 (1H, brs, H-6'), 6.83 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.79 (1H, d,

$J = 2.0$  Hz, H-8), 6.43 (1H d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.55 (1H, brs, H-1''), 5.40 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'''), 1.12 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 156.7 (C-2), 133.8 (C-3), 177.6 (C-4), 160.8 (C-5), 98.5 (C-6), 161.6 (C-7), 94.3 (C-8), 156.6 (C-9), 105.6 (C-10), 121.0 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.7 (C-3'), 148.6 (C-4'), 116.1 (C-5'), 122.1 (C-6'), 98.5 (C-1''), 70.0 (C-2''), 70.1 (C-3''), 71.6 (C-4''), 69.8 (C-5''), 17.9 (C-6''), 101.7 (C-1'''), 71.2 (C-2'''), 73.1 (C-3'''), 67.9 (C-4'''), 75.8 (C-5'''), 60.1 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[27]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为槲皮素-3- $O$ - $\alpha$ -L-鼠李糖-7- $O$ - $\beta$ -D-半乳糖苷。

化合物 **14**: 白色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 10.15 (1H, s, -COOH), 7.78 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, 5);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 167.5 (-COOH), 121.3 (C-1), 131.4 (C-2, 6), 115.1 (C-3, 5), 161.8 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[28]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **15**: 白色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.23 (1H, s, -COOH), 9.59 (1H, s, 3-OH), 9.20 (1H, s, 4-OH), 7.34 (1H, brs, H-3), 7.29 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-7), 6.78 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 167.2 (-COOH), 121.6 (C-1), 116.5 (C-2), 144.8 (C-3), 150.0 (C-4), 115.1 (C-5), 121.8 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[29]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为原儿茶酸。

化合物 **16**: 黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta$ : 8.33 (1H, s, OH), 7.59 (2H, m, H-2, 6), 6.91 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5), 3.91 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta$ : 167.6 (-COOH), 123.0 (C-1), 113.6 (C-2), 148.1 (C-3), 152.1 (C-4), 115.6 (C-5), 124.9 (C-6), 56.4 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[30]</sup>, 故鉴定化合物 **16** 为香草酸。

化合物 **17**: 白色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta$ : 13.65 (1H, s, 6-OH), 6.28 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-3), 6.13 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-5), 5.06 (1H, d,  $J = 5.0$  Hz, H-1'), 3.80 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 2.66 (3H, s, H-8);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta$ : 105.9 (C-1), 160.6 (C-2), 93.4 (C-3), 165.56 (C-4), 95.0 (C-5), 165.46 (C-6), 203.4 (C-7), 33.0 (C-8), 100.7 (C-1'), 73.1 (C-2'), 77.3 (C-3'), 69.7 (C-4'), 76.8 (C-5'), 60.7 (C-6'), 55.5 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基

本一致<sup>[31]</sup>, 故鉴定化合物 **17** 为 pleoside。

化合物 **18**: 白色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.81 (1H, brs, -COOH), 7.21 (2H, s, H-2, 6), 5.12 (1H, d, *J* = 5.0 Hz, H-1'), 3.81 (6H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 167.0 (-COOH), 125.6 (C-1), 107.4 (C-2), 152.2 (C-3), 138.3 (C-4), 152.2 (C-5), 107.4 (C-6), 101.9 (C-1'), 74.1 (C-2'), 76.6 (C-3'), 69.9 (C-4'), 77.3 (C-5'), 60.8 (C-6'), 56.3 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[32]</sup>, 故鉴定化合物 **18** 为丁香酸葡萄糖苷。

化合物 **19**: 白色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.73 (2H, s, H-2, 6), 6.62 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 6.31 (1H, m, H-8), 4.37 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 3.85 (3H, s, H-10, 12), 3.76 (3H, s, H-11); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 134.5 (C-1), 105.2 (C-2), 154.7 (C-3), 139.1 (C-4), 154.7 (C-5), 105.2 (C-6), 133.8 (C-7), 126.5 (C-8), 70.8 (C-9), 56.7 (C-10, 12), 61.3 (C-11), 103.5 (C-1'), 75.3 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.9 (C-4'), 78.1 (C-5'), 63.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[33]</sup>, 故鉴定化合物 **19** 为 juniperoside。

化合物 **20**: 棕色油状物, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.64 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 7.55 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.94 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 4.35 (2H, q, *J* = 7.2 Hz, H-8), 3.94 (3H, s-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 124.3 (C-1), 111.9 (C-2), 146.3 (C-3), 150.1 (C-4), 114.2 (C-5), 122.9 (C-6), 166.6 (C-7), 60.9 (C-8), 14.5 (C-9), 56.3 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[34]</sup>, 故鉴定化合物 **20** 为 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸乙酯。

化合物 **21**: 白色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 8.22 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-4), 6.68 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-5), 5.81 (1H, s, H-2), 3.97 (1H, dd, *J* = 7.5, 3.0 Hz, H-8'a), 3.67 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-8'b), 2.85 (1H, d, *J* = 17.5 Hz, H-3'a), 2.76 (1H, dd, *J* = 17.5, 2.5 Hz, H-5'a), 2.43 (1H, dd, *J* = 17.5, 2.5 Hz, H-3'b), 2.36 (1H, dd, *J* = 17.5, 2.5 Hz, H-5'b), 2.13 (3H, d, *J* = 1.0 Hz, H-6), 1.12 (3H, s, H-7'), 1.05 (3H, s, H-9'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 166.9 (C-1), 118.5 (C-2), 150.9 (C-3), 131.7 (C-4), 133.9 (C-5), 20.9 (C-6), 82.5 (C-1'), 86.7 (C-2'), 53.5 (C-3'), 207.6 (C-4'), 52.7 (C-5'), 49.0 (C-6'), 19.3 (C-7'), 77.8 (C-8'), 15.5 (C-9')。以上数据与文献报道

基本一致<sup>[35]</sup>, 故鉴定化合物 **21** 为菜豆酸。

化合物 **22**: 白色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.90 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-4), 6.37 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-5), 5.82 (1H, s, H-8), 5.75 (1H, s, H-2), 2.53 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-10b), 2.15 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-10a), 2.05 (3H, s, H-15), 1.90 (3H, d, *J* = 1.0 Hz, H-14), 1.07 (3H, s, H-12), 1.03 (3H, s, H-13); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 167.1 (C-1), 118.6 (C-2), 163.1 (C-3), 128.8 (C-4), 138.4 (C-5), 80.0 (C-6), 151.1 (C-7), 127.4 (C-8), 197.4 (C-9), 50.4 (C-10), 42.3 (C-11), 19.2 (C-12), 23.6 (C-13), 24.7 (C-14), 21.3 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[36]</sup>, 故鉴定化合物 **22** 为脱落酸。

化合物 **23**: 白色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 4.36 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1'), 4.25, 4.63 (2H, d, *J* = 11.0 Hz, H-7), 2.42 (2H, t, *J* = 6.35 Hz, H-6), 1.82 (2H, t, *J* = 7.0 Hz, H-5), 1.80 (3H, s, C-8), 1.22 (3H, s, C-9), 1.21 (3H, s, C-10); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 199.6 (C-1), 135.5 (C-2), 158.5 (C-3), 36.9 (C-4), 35.7 (C-5), 39.1 (C-6), 27.6 (C-9), 27.8 (C-10), 12.5 (C-8), 66.8 (C-7), 104.5 (C-1'), 75.7 (C-2'), 78.4 (C-3'), 72.7 (C-4'), 79.0 (C-5'), 63.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[37]</sup>, 故鉴定化合物 **23** 为 jasminoside E。

化合物 **24**: 白色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.27 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2, 6), 7.24 (1H, s, H-6'), 7.13 (1H, s, H-2'), 6.81 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3, 5), 6.75 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.36 (1H, dd, *J* = 15.7, 1.5 Hz, H-4'), 6.08 (1H, m, H-3'), 5.07 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-7), 3.39 (1H, m, H-8), 1.85 (3H, dd, *J* = 6.6, 1.5 Hz, H-9'), 1.38 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-9); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 131.5 (C-1), 127.9 (C-2, 6), 115.6 (C-3, 5), 158.4 (C-4') 92.8 (C-7), 45.3 (C-8), 17.9 (C-9), 130.9 (C-1'), 120.9 (C-2'), 132.9 (C-3'), 155.8 (C-4), 109.4 (C-5'), 126.5 (C-6'), 130.9 (C-7'), 123.2 (C-8'), 18.5 (C-9')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[38]</sup>, 故鉴定化合物 **24** 为 conocarpan。

化合物 **25**: 白色晶状固体(氯仿), <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.17 (1H, s, H-4), 1.16 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-21), 0.85 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H-29), 0.83 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-27); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 35.7 (C-1), 34.0 (C-2), 202.4 (C-3), 125.6 (C-4), 161.2

(C-5), 199.6 (C-6), 47.0 (C-7), 34.1 (C-8), 51.2 (C-9), 40.0 (C-10), 21.1 (C-11), 39.3 (C-12), 42.7 (C-13), 56.7 (C-14), 24.1 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 12.1 (C-18), 17.7 (C-19), 36.2 (C-20), 18.9 (C-21), 34.0 (C-22), 26.3 (C-23), 46.0 (C-24), 29.4 (C-25), 19.2 (C-26), 20.0 (C-27), 23.3 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[39]</sup>, 故鉴定化合物 **25** 为豆甾-4-烯-3,6-二酮。

化合物 **26**: 白色晶状固体, 溶于氯仿。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.72 (1H, s, H-4), 1.18 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d,  $J$  = 6.5 Hz, H-21), 0.85 (3H, t,  $J$  = 7.0 Hz, H-29), 0.83 (3H, d,  $J$  = 7.0 Hz, H-26), 0.81 (3H, d,  $J$  = 7.0 Hz, H-27); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 35.7 (C-1), 34.0 (C-2), 199.7 (C-3), 123.9 (C-4), 171.7 (C-5), 33.0 (C-6), 32.2 (C-7), 35.7 (C-8), 54.0 (C-9), 38.8 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.6 (C-13), 56.1 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.2 (C-17), 12.1 (C-18), 17.5 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 34.0 (C-22), 26.3 (C-23), 46.0 (C-24), 29.4 (C-25), 19.9 (C-26), 19.2 (C-27), 23.3 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[40]</sup>, 故鉴定化合物 **26** 为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **27**: 白色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.72 (1H, brs, H-4), 5.10 (1H, q,  $J$  = 6.7 Hz, H-28), 1.59 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, H-29), 1.16 (3H, s, H-19), 0.98 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-21), 0.71 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 35.9 (C-1), 34.1 (C-2), 199.7 (C-3), 123.9 (C-4), 171.7 (C-5), 33.1 (C-6), 32.2 (C-7), 36.1 (C-8), 54.0 (C-9), 38.8 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.6 (C-13), 56.2 (C-14), 24.3 (C-15), 28.1 (C-16), 56.1 (C-17), 12.1 (C-18), 17.6 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 35.8 (C-22), 29.8 (C-23), 146.0 (C-24), 31.6 (C-25), 28.3 (C-26), 28.8 (C-27), 116.7 (C-28), 12.9 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[41]</sup>, 故鉴定化合物 **27** 为 24-ethylcholesta-4,24(28)Z-lien-3-one。

#### 4 讨论

本实验从东北茶藨子中分离得到 27 个化合物, 化合物 **20** 可能为分离过程中产生的人工产物, 其余化合物均为首次从该种植物中分离得到。这些化合物结构类型主要涉及黄酮类、酚酸及其衍生物、甾醇及其衍生物, 其次还有萜类、木脂素类等, 和

产自蒙古国的楔叶茶藨化学成分有着很大的相似性<sup>[42]</sup>。通过对东北茶藨子化学成分进行系统的研究, 为其进一步的开发利用奠定了物质基础。

志谢: 中国药科大学分析测试中心陈东军老师代测氢谱和碳谱。

#### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 35 卷, 第 1 分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [2] 杨永昌, 何廷农, 卢生莲, 等. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991.
- [3] 江德森, 牛佳牧, 肖 艳. 吉林省长白山林区天然绿色食品资源产业化开发及模式研究 [J]. 中国林副特产, 2004(1): 5-9.
- [4] 修荆昌, 赵伟光, 张 辉, 等. 长白山区茶藨属资源及其开发利用 [J]. 吉林农业大学学报, 2002, 24(5): 75-77.
- [5] Williams B L, Ice C H, Wender S H. The isolation and identification of quercetin and isoquercitrin from black currants (*Ribes nigrum*) 1 [J]. *J Am Chem Soc*, 1952, 74(18): 4566-4567.
- [6] Matsumoto H, Hanamura S, Kawakami T, et al. Preparative-scale isolation of four anthocyanin components of black currant (*Ribes nigrum* L.) fruits [J]. *J Agr Food Chem*, 2001, 49(3): 1541-1545.
- [7] And R S, Solheim H. Anthocyanins from black currants (*Ribes nigrum* L.) [J]. *J Agr Food Chem*, 2002, 50(11): 3228-3231.
- [8] 马木提库尔班. 新疆茶藨子中紫红色素的萃取工艺及稳定性研究 [J]. 食品科学, 2002, 23(12): 85-87.
- [9] Donno D, Beccaro G L, Mellano M G, et al. Botanicals in *Ribes nigrum* bud-preparations: An analytical fingerprinting to evaluate the bioactive contribution to total phytocomplex [J]. *Pharm Biol*, 2013, 51(10): 1282-1292.
- [10] Butnariu M. Detection of the polyphenolic components in *Ribes nigrum* L. [J]. *Ann Agric Environ Med*, 2014, 21(1): 11-14.
- [11] 周 霞. 大黄、茶藨子等中草药活性成分的提取分离及生物活性研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2006.
- [12] Blech S, Budzikiewicz H.  $\beta$ -carboline alkaloids from *Ribes nigrum* L. [J]. *Z Naturforsch C*, 2014, 49(9/10): 540-544.
- [13] 赵淑春, 富 力, 于 英, 等. 茶藨属 6 种植物种子营养成分的研究 [J]. 营养学报, 1994, 16(2): 232-235.
- [14] 张亚楼, 温 浩. 黑加仑营养成分及保健功能研究进展 [J]. 国外医学: 卫生学分册, 2004, 31(2): 108-111.
- [15] 李 丽, 孙 洁, 孙敬勇, 等. 马尾松花粉化学成分

- 研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 530-532.
- [16] 邱鹰昆, 窦德强, 裴玉萍, 等. 仙人掌的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2005, 30(3): 1824-1826.
- [17] 梁永锋. 甘青老鹳草化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(12): 1825-1827.
- [18] 王晓丹, 郭 坤, 郭敬兰, 等. 翅果油树叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(2): 236-240.
- [19] 李崇前, 张国林, 张成刚, 等. 泉七化学成分研究 [J]. 中草药, 2004, 35(7): 737-739.
- [20] Gao B B, She G M, She D M. ChemInform abstract: Chemical constituents and biological activities of plants from the genus *Ligustrum* [J]. *Chem Biodiv*, 2013, 10(1): 96-128.
- [21] 鄢长余, 初正云, 王天敏, 等. 刺槐花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(9): 1706-1708.
- [22] 倪付勇, 陈 重, 许琼明, 等. 高山红景天化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(7): 798-802.
- [23] 李 倩, 王学贵, 莫廷星, 等. 光叶铁仔根和茎化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(20): 2904-2907.
- [24] Wang X W, Mao Y, Wang N L, *et al.* A new phloroglucinol diglycoside derivative from *Hypericum Japonicum* Thunb. [J]. *Molecules*, 2008, 13(11): 2796-2803.
- [25] Shi Q, Chen K, Li L, *et al.* Antitumor agents, 154. cytotoxic and antimitotic flavonols from *Polanisia dodecandra* [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(4): 475-482.
- [26] Van Nguyen T H, Vien T A, Nhiem N X, *et al.* Chemical components of *Ardisia splendens* leaves and their activity against coxsackie A16 viruses [J]. *Chem Nat Compd*, 2014, 9(5): 643-645.
- [27] 廖 循, 陈耀祖. 冻地银莲花的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 1999, 11(4): 1-6.
- [28] 李慧娟, 王丽霞, 刘孟奇, 等. 披针叶茴香果实的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2014, 49(8): 636-639.
- [29] 刘 坤, 胡华刚, 王俊丽, 等. 稀硬木层孔菌化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2014, 49(3): 180-183.
- [30] 冯 旭, 李耀华, 梁臣艳, 等. 酸藤子化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(12): 1947-1949.
- [31] Delnavazi M R, Hadjiakhoondi A, Delazar A, *et al.* Azerosides A and B: Two new phloroacetophenone glycosides from the roots of *Dorema glabrum*, Fisch. & C. A. Mey. [J]. *Med Chem Res*, 2015, 24(2): 787-796.
- [32] 王彦志, 曾 光, 张 萌, 等. 九节菖蒲化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(9): 1219-1222.
- [33] Comte G, Chulia A J, Vercauteren J, *et al.* Phenylpropane glycosides from *Juniperus phoenicea* [J]. *Planta Med*, 1996, 62(1): 88-89.
- [34] 苏小琴, 李曼曼, 顾宇凡, 等. 龙血竭酚类成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(11): 1511-1514.
- [35] 杨敏杰, 骆世洪, 黎胜红. 新樟茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(6): 791-797.
- [36] 李海波, 于 洋, 王振中, 等. 热毒宁注射液化学成分研究 (III) [J]. 中草药, 2016, 47(10): 1643-1649.
- [37] 左月明, 张忠立, 杨雅琴, 等. 梔子果实中单萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(13): 1730-1733.
- [38] Chauret D C, Bernard C B, Arnason J T, *et al.* Insecticidal neolignans from *Piper decurrens* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(2): 152.
- [39] Kovganko N V, Chernov Y G. <sup>13</sup>C NMR spectra of 6-hydroximinosteroids of the stigmastane series [J]. *Chem Nat Compd*, 2001, 37(4): 351-355.
- [40] 何 萍, 李 帅, 王素娟, 等. 半夏化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(9): 671-674.
- [41] Nishizawa M, Takahashi N, Shimozawa K, *et al.* Cytotoxic constituents in the holdfast of cultivated *Laminaria japonica* [J]. *Fisheries Sci*, 2003, 69(3): 639-643.
- [42] 周宝萍, 张春磊, 邹筱涵, 等. 楔叶茶藨地上部分化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2016, 51(22): 1918-1922.