

艾蒿化学成分研究(II)

王金兰, 马耀玲, 王 丹, 李 军, 赵 明, 时志春, 张树军

齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要: 目的 研究艾蒿 *Artemisia argyi* 的化学成分。方法 采用溶剂萃取、硅胶柱色谱、高效液相色谱等方法进行分离纯化, 通过理化性质及波谱数据分析鉴定结构。结果 从艾蒿中分离得到 31 个化合物, 分别鉴定为 (*E*)- β -法尼烯 (1)、 β -香树脂醇乙酸酯 (2)、环阿屯-3-醇乙酸酯 (3)、羽扇豆醇乙酸酯 (4)、正三十烷醇 (5)、正二十二烷酸 (6)、硬脂酸 (7)、正二十四烷酸 (8)、(2*R*,4*aR*,8*aR*)-3,4,4*a*,8*a*-四氢-4*a*-羟基-2,6,7,8*a*-四甲基-2-(4,8,12-三甲基十三烷基)-色烯-5,8-二酮 (9)、 α -菠甾醇 (10)、软脂酸甘油单酯 (11)、12 β ,20 β -二羟基-达玛-23-烯-3-酮 (12)、硬脂酸甘油单酯 (13)、亚麻酸甘油单酯 (14)、亚油酸甘油单酯 (15)、油酸甘油单酯 (16)、3-(3-甲基-2-丁基)苯乙酮-4-*O*- β -D-葡萄糖苷 (17)、顺-菊烯醇- β -D-葡萄糖苷 (18)、黑沙蒿苷 (19)、(1*S*,2*S*,4*R*)-对薄荷烷-1,2,8-三醇-2-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (20)、(2*E*,6*R*)-2,6-二甲基-2,7-辛二烯-6-羟基-1-*O*- β -D-葡萄糖苷 (21)、白菰苷 (22)、对羟基苯乙酮葡萄糖苷 (23)、茵芋苷 (24)、东莨菪苷 (25)、菊花苷 B (26)、(4*R*)-对薄荷-1-烯-7,8-二醇-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (27)、(4*R*)-对薄荷-7,8-二醇-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (28)、异野漆树苷 (29)、1,3-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (30)、右旋肌醇甲醚 (31)。结论 化合物 1、9、17、20、21、26、28 为首次从蒿属植物中分离得到, 化合物 11、12、14~16、18、19、23、24、27、30、31 为首次从艾蒿中分离得到。

关键词: 艾蒿; 三萜; 甘油单酯; 单萜葡萄糖苷; (*E*)- β -法尼烯; (4*R*)-对薄荷-7,8-二醇-7-*O*- β -D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2020)20-5114-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.20.002

Chemical constituents of *Artemisia argyi* (II)

WANG Jin-lan, MA Yao-ling, WANG Dan, LI Jun, ZHAO Ming, SHI Zhi-chun, ZHANG Shu-jun

Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Artemisia argyi*. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel column chromatography and HPLC, and its structure were identified by their spectral data and physicochemical properties analysis. **Result** Thirty-one compounds were isolated from *A. argyi* with the structures identified as (*E*)- β -farnesene (1), β -amyrin acetate (2), cycloartenol acetate (3), lupelol acetate (4), *n*-triacontanol (5), docosanoic acid (6), octadecanoic acid (7), tetracosanoic acid (8), (2*R*,4*aR*,8*aR*)-3,4,4*a*,8*a*-tetrahydro-4*a*-hydroxy-2,6,7,8*a*-tetramethyl-2-(4,8,12-trimethyl)-chromene-5,8-dione (9), α -spinasterol (10), monopalmitin (11), 12 β ,20 β -dihydroxyldamar-23-en-3-ketone (12), monostearin (13), monolinolenin (14), monolinolein (15), monoolein (16), 3-(3-methyl-2-butenyl)acetophenone-4-*O*- β -D-glucoside (17), (-)-*cis*-chrysanthenol- β -D-glucoside (18), artemisioside (19), (1*S*,2*S*,4*R*)-*p*-menthane-1,2,8-triol-2-*O*-glucoside (20), (2*E*,6*R*)-2,6-dimethyl-2,7-octadiene-6-hydroxy-1-*O*-glycoside (21), ampelopsioside (22), 4-hydroxy acetophenone-4-*O*- β -D-glucoside (23), skimmnin (24), scopoletin (25), dendanthemoside B (26), (4*R*)-*p*-menth-1-ene-7,8-diol-7-*O*- β -D-glucoside (27), (4*R*)-*p*-menthane-7,8-diol-7-*O*- β -D-glucoside (28), isorhoifolin (29), 1,3-dicaffeoylquinic acid (30) and pinitol (31). **Conclusion** Compounds 1, 9, 17, 20, 21, 26, 28 are separated from *Artemisia* genus for the first time. Compounds 11, 12, 14—16, 18, 19, 23, 24, 27, 30, 31 are isolated from *A. argyi* for the first time.

Key words: *Artemisia argyi* Levl; triterpenes; monoglyceride; monoterpene glucoside; (*E*)- β -farnesene; (4*R*)-*p*-menthane-7,8-diol-7-*O*- β -D-glucoside

收稿日期: 2020-01-26

基金项目: 黑龙江省教育厅基本业务专项理工重点项目 (135209101)

作者简介: 王金兰, 女, 副教授, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: jinlwang@163.com

*通信作者 张树军, 男, 教授。E-mail: shjzhang2005@126.com

艾蒿 *Artemisia argyi* Levl 又名艾草、苦艾、蕪艾、灸草等,为菊科蒿属多年生草本或半灌木状植物,为我国传统中药,具有温经止血、散寒止痛、调经安胎、除湿止痒、通经活络等功效,用于少腹冷痛、经寒不调、宫冷不孕、吐血、衄血、崩漏经多、妊娠下血、皮肤瘙痒等病症^[1],民间有挂艾草、饮艾酒及食用艾饼等习俗。艾蒿作为药食兼用野生植物,在医药、保健、饲用、农业等方面都具有广泛的应用价值。为进一步开发艾蒿资源的应用途径,在前期研究^[2]的基础上,本实验对艾蒿甲醇提取液正己烷萃取物和正丁醇萃取物化学成分进行研究,从中分离得到 31 个化合物,分别鉴定为 (*E*)- β -法尼烯 [(*E*)- β -farnesene, **1**]、 β -香树脂醇乙酸酯(β -amyrin acetate, **2**)、环阿屯-3-醇乙酸酯(cycloartenol acetate, **3**)、羽扇豆醇乙酸酯(lupelo acetate, **4**)、正三十烷醇(*n*-triacontanol, **5**)、正二十二烷酸(docosanoic acid, **6**)、硬脂酸(octadecanoic acid, **7**)、正二十四烷酸(tetracosanoic acid, **8**)、(2*R*,4*aR*,8*aR*)-3,4,4*a*,8*a*-四氢-4*a*-羟基-2,6,7,8*a*-四甲基-2-(4,8,12-三甲基十三烷基)-色烯-5,8-二酮 [(2*R*,4*aR*,8*aR*)-3,4,4*a*,8*a*-tetrahydro-4*a*-hydroxy-2,6,7,8*a*-tetramethyl-2-(4,8,12-trimethyl)-chromene-5,8-dione, **9**]、 α -菠甾醇(α -spinasterol, **10**)、软脂酸甘油单酯(monopalmitin, **11**)、12 β ,20 β -二羟基-达玛-23-烯-3-酮(12 β ,20 β -dihydroxyldamar-23-en-3-ketone, **12**)、硬脂酸甘油单酯(monostearin, **13**)、亚麻酸甘油单酯(monolinolenin, **14**)、亚油酸甘油单酯(monolinolein, **15**)、油酸甘油单酯(monoolein, **16**)、3-(3-甲基-2-丁基)苯乙酮-4-*O*- β -D-葡萄糖苷[3-(3-methyl-2-butenyl)acetophenone-4-*O*- β -D-glucoside, **17**]、顺-菊烯醇- β -D-葡萄糖苷[(*cis*)-chrysanthanol- β -D-glucoside, **18**]、黑沙蒿苷(artemisioside, **19**)、(1*S*,2*S*,4*R*)-对薄荷烷-1,2,8-三醇-2-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷[(1*S*,2*S*,4*R*)-*p*-menthane-1,2,8-triol-2-*O*-glucoside, **20**]、(2*E*,6*R*)-2,6-二甲基-2,7-辛二烯-6-羟基-1-*O*- β -D-葡萄糖苷[(2*E*,6*R*)-2,6-dimethyl-2,7-octadiene-6-hydroxy-1-*O*-glycoside, **21**]、白藜苷(ampelopsioside, **22**)、对羟基苯乙酮葡萄糖苷(4-hydroxyacetophenone-4-*O*- β -D-glucoside, **23**)、茵芋苷(skimmin, **24**)、东莨菪苷(scopoletin, **25**)、菊花苷 B(dendanthemoside B, **26**) (4*R*)-对薄荷-1-烯-7,8-二醇-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 [(4*R*)-*p*-menth-1-ene-7,8-diol-7-*O*- β -D-glucoside, **27**]、(4*R*)-对薄荷-7,8-

二醇-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 [(4*R*)-*p*-menthane-7,8-diol-7-*O*- β -D-glucoside, **28**]、异野漆树苷(isorhoifolin, **29**)、1,3-*O*-二咖啡酰基奎宁酸(1,3-dicaffeoyl-quinicacid, **30**)、右旋肌醇甲醚(pinitol, **31**)。其中,化合物 **1**、**9**、**17**、**20**、**21**、**26**、**28** 为首次从蒿属植物中分离得到,化合物 **11**、**12**、**14**~**16**、**18**、**19**、**23**、**24**、**27**、**30**、**31** 为首次从艾蒿中分离得到。

1 仪器与材料

X-6 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); Bruker AV-400 型和 Bruker AV-600 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); AUTOPOL V 型旋光仪(美国鲁道夫公司); 半制备高效液相色谱仪:日本日立公司 HITACHI L-7100 输液泵, HITACHI L-3350 示差折光检测器, GL SCIRNCES Inc. Inertsil PREP-ODS G 10 mm $\times$ 250 mm 不锈钢色谱柱; 美国 Waters 制备液相色谱仪; 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品(200~300 目); 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂生产, 有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品, 其它试剂为分析纯。

艾蒿于 2015 年 6 月 19 日采自黑龙江省齐齐哈尔市富拉尔基区, 剪粹后室内阴干, 经齐齐哈尔大学裴世春教授鉴定为艾蒿 *Artemisia argyi* Levl, 标本(AH-20150619)收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的艾蒿 5.5 kg 切碎, 每次用甲醇 35.0 L 室温浸泡 3 d 后滤过, 重复 3 次, 合并浸出液, 减压浓缩至 0.8 L 左右, 加去离子水 0.8 L 混旋, 依次用正己烷(1.2 L)、醋酸乙酯(1.2 L)和正丁醇(1.2 L)萃取 3 次, 分别合并相同溶剂萃取液减压浓缩至恒定质量, 得正己烷萃取物 141.0 g、醋酸乙酯萃取物 109.5 g、正丁醇萃取物 110.0 g。

取艾蒿正己烷萃取物 45.8 g, 经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(9:1、7:3、5:5、4:6)洗脱, 使用薄层色谱(TLC)检测流出液, 合并相同组分, 减压浓缩至恒定质量, 得到 13 个组分(F1~F13)。取 F2(2.6 g)部分样品(65.0 mg)经反相 HPLC 分离, 得化合物 **1**(4.6 mg); F3(2.3 g)经硅胶柱色谱分离, 得化合物 **2**(474.7 mg)、**3**(151.7 mg)、**4**(5.4.0 mg); F6(2.7 g)经硅胶柱色谱、反相 HPLC 分离, 得化合物 **5**(10.0 mg)、**6**(144.9 mg)、**7**(160.5 mg)、**8**(167.4 mg)、**9**(3.5 mg);

F8 (6.5 g) 经硅胶柱色谱分离, 得化合物 **10** (1.0 g); F10 (1.3 g) 经硅胶柱色谱、反相 HPLC 分离, 得化合物 **11** (85.5 mg)、**12** (12.1 mg)、**13** (7.1 mg)、**14** (5.2 mg)、**15** (12.2 mg)、**16** (2.9 mg)。

取艾蒿正丁醇萃取物 30.0 g 经硅胶柱色谱进行分离, 依次用醋酸乙酯-甲醇 (9:1、7:3)、甲醇洗脱, 使用 TLC 检测流出液, 合并相同组分, 减压浓缩至恒重, 得 8 个组分 (f1~f8)。f1 (1.1 g) 经硅胶柱色谱及反相 HPLC 分离, 得化合物 **17** (8.8 mg)、**18** (30.7 mg)、**19** (5.6 mg); f2 (2.4 g) 经硅胶柱色谱及反相 HPLC 分离, 得化合物 **20** (9.6 mg)、**21** (2.1 mg)、**22** (10.0 mg)、**23** (12.3 mg)、**24** (3.0 mg)、**25** (4.1 mg)、**26** (5.6 mg)、**27** (26.1 mg); f3 (2.0 g) 经硅胶柱色谱及反相 HPLC 分离, 得化合物 **28** (13.2 mg)、**29** (57.4 mg)、**30** (16.9 mg); f4 (8.6 g) 用甲醇重结晶得化合物 **31** (1.1 g)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色油状物; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.38 (1H, dd, $J = 18.0, 10.8$ Hz, H-11), 5.25 (1H, d, $J = 18.0$ Hz, H-12'), 5.16 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7), 5.10 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-3), 5.06 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-12), 5.02 (1H, s, H-13'), 5.00 (1H, s, H-13), 2.22 (4H, m, H-8, 9), 2.08 (2H, m, H-5), 2.00 (2H, m, H-4), 1.68 (3H, s, H-1), 1.60 (6H, s, H-14, 15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 146.1 (C-7), 138.9 (C-2), 135.3 (C-3), 131.3 (C-11), 124.4 (C-10), 124.1 (C-4), 115.8 (C-1), 113.1 (C-14), 39.7 (C-8), 31.3 (C-5), 26.6 (C-6), 26.6 (C-9), 25.7 (C-13), 17.7 (C-12), 16.1 (C-15)。以上数据参考文献报道^[3], 鉴定化合物 **1** 为 (*E*)- β -法尼烯。

化合物 **2**: 白色针状结晶 [正己烷-醋酸乙酯 (98:2)], mp 229~231 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +66.7$ (c 0.037 5, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.17 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 4.50 (1H, dd, $J = 10.2, 5.4$ Hz, H-3), 2.05 (3H, s, H-2'), 1.12 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-25), 0.88 (6H, s, H-29, 30), 0.87 (6H, s, H-23, 24), 0.83 (3H, s, H-28); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 171.1 (C-1'), 145.2 (C-13), 121.7 (C-12), 81.0 (C-3), 55.2 (C-5), 47.6 (C-9), 47.3 (C-18), 46.7 (C-19), 41.7 (C-14), 39.8 (C-8), 38.3 (C-1), 37.7 (C-4), 37.3 (C-22), 36.9 (C-10), 34.6 (C-21), 33.5 (C-29), 32.6 (C-7), 32.4 (C-17), 31.2 (C-20), 28.3 (C-28), 28.1 (C-23), 26.9 (C-15), 26.1

(C-27), 26.0 (C-16), 23.7 (C-2), 23.6 (C-30), 23.5 (C-11), 21.4 (C-2'), 18.4 (C-6), 16.8 (C-26), 16.7 (C-24), 15.5 (C-25)。以上数据参考文献报道^[4], 鉴定化合物 **2** 为 β -香树脂醇乙酸酯。

化合物 **3**: 白色片状结晶 [正己烷-醋酸乙酯 (98:2)], mp 120~122 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +52.0$ (c 0.05, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.10 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-24), 4.57 (1H, dd, $J = 10.2, 5.4$ Hz, H-3), 2.04 (3H, s, H-2'), 2.01 (1H, m, H-23a), 1.98 (1H, m, H-16a), 1.91 (1H, m, H-7a), 1.90 (2H, m, H-15), 1.85 (1H, m, H-23b), 1.77 (1H, m, H-2a), 1.69 (3H, s, H-27), 1.62 (3H, s, H-26), 1.61 (3H, m, H-1a, 2b, 17), 1.58 (1H, m, H-16b), 1.57 (1H, m, H-6a), 1.52 (1H, dd, $J = 11.2, 4.8$ Hz, H-8), 1.43 (1H, m, H-20), 1.42 (1H, m, H-22a), 1.39 (1H, dd, $J = 12.6, 4.2$ Hz, H-5), 1.37 (1H, m, H-12a), 1.33 (1H, m, H-22b), 1.32 (1H, m, H-11a), 1.28 (3H, m, H-1b, 7b, 12b), 1.08 (1H, m, H-11b), 0.96 (3H, s, H-18), 0.89 (6H, s, H-29, 30), 0.88 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-21), 0.85 (3H, s, H-28), 0.81 (1H, m, H-6b), 0.58 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-19b), 0.34 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-19a); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 171.1 (C-1'), 130.8 (C-25), 125.4 (C-24), 80.6 (C-3), 52.4 (C-17), 48.7 (C-14), 47.8 (C-8), 47.3 (C-5), 45.4 (C-13), 39.4 (C-4), 36.3 (C-22), 35.8 (C-20), 35.6 (C-12), 32.8 (C-15), 31.5 (C-1), 29.7 (C-19), 28.2 (C-7), 26.7 (C-2), 26.4 (C-16), 26.0 (C-10), 25.7 (C-11), 25.6 (C-30), 25.5 (C-27), 25.1 (C-23), 21.5 (C-2'), 20.8 (C-6), 20.2 (C-9), 19.2 (C-28), 18.1 (C-18, C-21), 17.6 (C-26), 15.3 (C-29)。以上数据参考文献报道^[5], 鉴定化合物 **3** 为环阿屯-3-醇乙酸酯。

化合物 **4**: 白色针晶 (醋酸乙酯), mp 213~215 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +26.7$ (c 0.067 5, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.69 (1H, t, $J = 2.3$ Hz, H-29a), 4.58 (1H, dd, $J = 1.8, 2.3$ Hz, H-29b), 2.38 (1H, m, H-19), 2.04 (3H, s, H-2'), 1.68 (3H, s, H-30), 1.63 (2H, m, H-22), 1.34 (4H, m, H-16, 21), 1.21 (2H, m, H-15), 1.08 (1H, m, H-18), 1.03 (3H, s, H-24), 0.94 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-27), 0.85 (3H, s, H-25), 0.84 (3H, s, H-26), 0.79 (3H, s, H-28); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 171.0 (C-1'), 151.0 (C-20), 109.4 (C-29), 81.1 (C-3), 55.3 (C-2), 50.8 (C-5), 50.4 (C-9), 48.2 (C-18), 48.1 (C-19), 43.1 (C-14), 42.8 (C-8), 40.8

(C-22), 40.1 (C-1), 38.3 (C-4), 38.0 (C-17), 37.9 (C-13), 37.1 (C-10), 35.5 (C-16), 34.2 (C-7), 29.7 (C-21), 28.1 (C-15), 27.5 (C-12), 23.6 (C-24), 21.4 (C-23), 21.0 (C-28), 19.3 (C-11), 18.2 (C-30), 18.0 (C-2'), 16.5 (C-6), 16.2 (C-27), 16.0 (C-26), 14.5 (C-25)。以上数据参考文献报道^[6], 鉴定化合物 **4** 为羽扇豆醇乙酸酯。

化合物 **5**: 白色颗粒 [正己烷-醋酸乙酯 (9 : 1)], mp 86~88 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 3.64 (2H, t, *J* = 6.6 Hz, H-1), 1.56 (2H, m, H-2), 1.34 (54H, m, H-3~29), 0.88 (3H, t, *J* = 6.6 Hz, H-30), TLC 分析与正三十烷醇对照品在 3 种不同的展开系统中 R_f 值相同, 与正三十烷醇对照品混合熔点不下降, 参考文献数据^[7], 鉴定化合物 **5** 为正三十烷醇。

化合物 **6**: 白色片状固体 [正己烷-醋酸乙酯 (9 : 1)], mp 70~72 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 2.35 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-2), 1.61 (2H, m, H-3), 1.33~1.25 (36H, m, H-4~21), 0.87 (3H, *J* = 6.6 Hz, H-22)。TLC 分析与正二十二烷酸对照品在 3 种不同的展开系统中 R_f 值相同, 与对照品混合熔点不下降, 并参考文献数据^[8], 鉴定化合物 **6** 为正二十二烷酸。

化合物 **7**: 白色片状结晶 [正己烷-醋酸乙酯 (9 : 1)], mp 63~66 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 2.33 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.28 (34H, brs, H-4~17), 0.88 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-18)。TLC 分析与硬脂酸对照品在 3 种不同的展开系统中 R_f 值相同, 与对照品混合熔点不下降, 并参考文献数据^[9], 鉴定化合物 **7** 为硬脂酸。

化合物 **8**: 白色片状结晶 [正己烷-醋酸乙酯 (9 : 1)], mp 87~88 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 2.35 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-2), 1.64 (2H, m, H-3), 1.25 (40H, brs, H-4~23), 0.88 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-24)。TLC 分析与正二十四烷酸对照品在 3 种不同的展开系统中 R_f 值相同, 与对照品混合熔点不下降, 并参考文献数据^[10], 鉴定化合物 **8** 为正二十四烷酸。

化合物 **9**: 无色油状物, [α]_D²⁵ -82.4 (c 0.085, CHCl₃); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 3.83 (1H, s, 10-OH), 2.07 (3H, s, 6-CH₃), 2.06 (3H, s, 7-CH₃), 2.04 (1H, m, H-3a), 1.94 (1H, m, H-2a), 1.70 (1H, m, H-3b), 1.68 (1H, m, H-1a), 1.64 (1H, m, H-2b), 1.58 (1H, m, H-1b), 1.53 (1H, m, H-12'), 1.43 (1H, m,

H-2'a), 1.38 (2H, m, H-4', 8'), 1.37 (3H, s, 8a-CH₃), 1.34 (3H, s, 2-CH₃), 1.34~1.20 (4H, m, H-6', 10'), 1.25 (1H, m, H-2'b), 1.11 (8H, m, H-3', 5', 7', 9'), 1.13 (2H, m, H-11'), 0.86 (6H, d, *J* = 6.0 Hz, H-15', 16'), 0.83 (6H, *J* = 6.0 Hz, H-13', 14'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 201.7 (C-5), 198.9 (C-8), 146.9 (C-7), 142.0 (C-6), 93.4 (C-4a), 87.1 (C-2), 81.3 (C-8a), 41.4 (C-1'), 39.5 (C-4), 39.4 (C-11'), 37.6 (C-9'), 37.5 (C-7'), 37.4 (C-5'), 37.3 (C-3'), 36.5 (C-3), 32.8 (C-8'), 32.7 (C-4'), 28.0 (C-12'), 25.7 (2-CH₃), 24.8 (C-10'), 24.5 (C-6'), 24.3 (8a-CH₃), 22.7 (C-16'), 22.6 (C-13'), 22.4 (C-2'), 19.8 (C-15'), 19.7 (C-14'), 13.4 (6-CH₃), 13.1 (7-CH₃)。以上数据参考文献报道^[11], 鉴定化合物 **9** 为 (2*R*,4*aR*,8*aR*)-3,4,4*a*,8*a*-四氢-4*a*-羟基-2,6,7,8*a*-四甲基-2-(4,8,12)-三甲基十三烷基-色烯-5,8-二酮。

化合物 **10**: 白色针状结晶 [正己烷-醋酸乙酯 (6 : 4)], mp 168~170 °C; [α]_D²⁵ -47.1 (c 0.085, CHCl₃); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 5.17 (1H, dd, *J* = 15.2, 8.8 Hz, H-23), 5.16 (1H, m, H-7), 5.03 (1H, dd, *J* = 15.2, 8.8 Hz, H-22), 3.60 (1H, m, H-3), 1.04 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.88 (3H, t, *J* = 7.3 Hz, H-29), 0.84 (6H, d, *J* = 4.2 Hz, H-27, 28), 0.82 (3H, s, H-19), 0.57 (3H, s, H-18)。TLC 分析与 α -蒎醇对照品在 3 种不同的展开系统中 R_f 值相同, 与对照品混合熔点不下降, 并参考文献数据^[12], 鉴定化合物 **10** 为 α -蒎醇。

化合物 **11**: 白色无定形粉末 (醋酸乙酯), mp 70~73 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.21 (1H, dd, *J* = 12.0, 4.2 Hz, H-1'a), 4.15 (1H, dd, *J* = 12.0, 4.2 Hz, H-1'b), 3.94 (1H, m, H-2'), 3.70 (1H, dd, *J* = 12.0, 4.2 Hz, H-3'a), 3.60 (1H, dd, *J* = 12.0, 4.2 Hz, H-3'b), 2.36 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-2), 1.61 (2H, m, H-3), 1.31~1.25 (24H, m, H-4~15), 0.88 (3H, t, *J* = 6.6 Hz, H-16); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 174.5 (C-1), 70.3 (C-2'), 65.2 (C-1'), 63.2 (C-3'), 34.3 (C-2), 31.9 (C-3), 29.1~29.7 (C-4~13), 24.9 (C-14), 22.7 (C-15), 14.1 (C-16)。以上数据参考文献报道^[13], 鉴定化合物 **11** 为软脂酸甘油单酯。

化合物 **12**: 白色针状结晶 (醋酸乙酯), mp 188.9~191.0 °C; [α]_D²⁵ +80 (c 0.5, MeOH); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 5.17 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-24), 3.61 (1H, ddd, *J* = 10.4, 9.8, 5.2 Hz, H-12), 2.51 (1H,

m, H-2), 2.43 (1H, m, H-2), 2.17 (1H, m, H-1), 2.05 (2H, m, H-22), 1.97 (1H, m, H-1), 1.85 (2H, m, H-11), 1.75 (1H, t, $J = 10.6$ Hz, H-5), 1.70 (3H, s, H-26), 1.64 (3H, s, H-27), 1.60~1.23 (13H, m, H-6, 7, 9, 13, 15, 16, 17, 22), 1.20 (3H, s, H-21), 1.08 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-28), 1.02 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 217.8 (C-3), 132.2 (C-25), 124.9 (C-24), 74.6 (C-20), 70.5 (C-12), 55.2 (C-5), 53.3 (C-17), 51.6 (C-14), 49.3 (C-9), 48.1 (C-13), 47.3 (C-4), 39.6 (C-1), 39.8 (C-8), 36.8 (C-10), 34.2 (C-2), 34.3 (C-7), 34.3 (C-22), 31.5 (C-15), 30.9 (C-11), 27.2 (C-28), 26.8 (C-21), 26.5 (C-16), 25.7 (C-26), 22.4 (C-23), 21.2 (C-29), 19.7 (C-6), 17.8 (C-27), 16.8 (C-30), 15.8 (C-18), 15.3 (C-19)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 鉴定化合物 **12** 为 12 β ,20 β , -二羟基-达玛-23(24)-烯-3-酮。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, mp 79~82 °C; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.21 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-1'a), 4.15 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-1'b), 3.94 (1H, m, H-2'), 3.71 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-3'a), 3.60 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-3'b), 2.34 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.28 (2H, m, H-4~H-17), 0.88 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.4 (C-1), 70.3 (C-2'), 65.2 (C-1'), 63.2 (C-3'), 34.2 (C-2), 31.9 (C-3), 29.1~29.7 (C-4~15), 24.9 (C-16), 22.7 (C-17), 14.1 (C-18)。以上数据参考文献报道^[15], 鉴定化合物 **13** 为硬脂酸甘油单酯。

化合物 **14**: 淡黄色油状物。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.36 (6H, m, H-9, 10, 12, 13, 15, 16), 4.21 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-1'a), 4.15 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-1'b), 3.94 (1H, m, H-2'), 3.71 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-3'a), 3.60 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-3'b), 2.81 (4H, br s, H-11, 14), 2.36 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2'), 2.07 (4H, m, H-8, 17), 1.63 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3), 1.33 (8H, m, H-4~7), 0.98 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.2 (C-1), 132.0 (C-16), 130.2 (C-9), 128.3 (C-12), 128.2 (C-13), 127.8 (C-15), 127.1 (C-10), 71.2 (C-2'), 68.6 (C-1'), 65.1 (C-3'), 34.1 (C-2), 29.2~29.7 (C-4~7), 27.2 (C-8), 25.6 (C-11), 25.5 (C-14), 24.9 (C-3), 20.6 (C-17), 14.3 (C-18)。以上数据参考文献报道^[16], 鉴

定化合物 **14** 为亚麻酸甘油单酯。

化合物 **15**: 黄色油状物。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.35 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 4.21 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-1'a), 4.15 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-1'b), 3.94 (1H, m, H-2'), 3.71 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-3'a), 3.60 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-3'b), 2.78 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-11), 2.35 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 2.05 (4H, m, H-8, 14), 1.63 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3), 1.33 (14H, m, H-4~7, 15~17), 0.89 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.5 (C-1), 130.3 (C-12), 130.0 (C-9), 128.1 (C-13), 128.0 (C-10), 70.3 (C-2'), 65.3 (C-1'), 63.3 (C-3'), 34.3 (C-2), 31.6 (C-16), 29.5 (C-15), 29.1~29.4 (C-4~7), 27.7 (C-17), 27.2 (C-8, 14), 25.6 (C-11), 24.9 (C-3), 14.0 (C-18)。以上数据参考文献报道^[17], 鉴定化合物 **15** 为亚油酸甘油单酯。

化合物 **16**: 黄色油状物。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.58 (1H, m, H-9), 5.50 (1H, m, H-10), 4.21 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-1'a), 4.15 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-1'b), 3.94 (1H, m, H-2'), 3.71 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-3'a), 3.60 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.2 Hz, H-3'b), 2.35 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 2.03 (4H, m, H-8, 11), 1.63 (2H, m, H-3), 1.33 (20H, m, H-4~7, 12~17), 0.88 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.5 (C-1), 130.1 (C-9), 129.7 (C-10), 70.3 (C-2'), 65.2 (C-1'), 63.3 (C-3'), 34.3 (C-2), 31.9 (C-3), 29.1~29.8 (C-4~8, 11~13), 27.2 (C-14, 15), 24.9 (C-16), 22.7 (C-17), 14.1 (C-18)。以上数据参考文献报道^[18], 鉴定化合物 **16** 为油酸甘油单酯。

化合物 **17**: 无色脂状物, $[\alpha]_D^{25} -38.9$ (c 0.09, MeOH); ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.80 (1H, dd, $J = 8.4$, 2.4 Hz, H-6), 7.70 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 7.04 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 5.31 (1H, m, H-10), 4.94 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.71 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-6'a), 3.47 (1H, dd, $J = 11.6$, 6.0 Hz, H-6'b), 3.45~3.30 (6H, m, H-2'~5', 9), 2.49 (3H, s, H-8), 1.70 (3H, s, H-13), 1.69 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 196.5 (C-7), 158.9 (C-4), 132.0 (C-11), 130.5 (C-3), 130.1 (C-1), 128.9 (C-2), 128.2 (C-6), 127.0 (C-10), 113.7 (C-5), 100.3 (C-1'), 77.1 (C-5'), 76.6 (C-3'), 73.2 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.5 (C-6'), 27.9 (C-9), 26.3 (C-8), 25.4 (C-12), 17.6

(C-13)。以上数据参照文献报道^[19], 鉴定化合物 **17** 为 3-(3-甲基-2-丁基)苯乙酮-4- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **18**: 白色粉末, mp 140~145 °C, $[\alpha]_D^{25}$ -55.6 (c 0.045, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.21 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-3), 4.34 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.89 (1H, br s, H-6), 3.83 (2H, m, H-6'), 3.63 (1H, t, $J = 8.9$ Hz, H-4'), 3.56 (1H, t, $J = 8.8$ Hz, H-3'), 3.45 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-2'), 3.29 (1H, m, H-5'), 2.28 (2H, brd, $J = 14.6$ Hz, H-4), 2.16 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-1), 2.14 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-5), 1.65 (3H, d, $J = 1.8$ Hz, H-10), 1.49 (3H, s, H-9), 0.89 (3H, s, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 142.4 (C-2), 117.6 (C-3), 101.9 (C-1'), 84.9 (C-6), 76.4 (C-3'), 75.4 (C-5'), 73.4 (C-2'), 69.8 (C-4'), 61.8 (C-6'), 52.1 (C-1), 44.7 (C-5), 37.4 (C-7), 32.3 (C-4), 27.1 (C-9), 22.8 (C-8, C-10)。以上数据参考文献报道^[20], 鉴定化合物 **18** 为顺-菊烯醇- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **19**: 无色脂状物, $[\alpha]_D^{25}$ -55.4 (c 0.065, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.95 (1H, dd, $J = 17.4, 10.8$ Hz, H-2), 5.25 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-5), 5.03 (1H, d, $J = 17.4$ Hz, H-1a), 5.02 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-1b), 4.29 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.99 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-4), 3.83 (2H, m, H-6'), 3.63 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-4'), 3.56 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-3'), 3.45 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-2'), 3.29 (1H, m, H-5'), 1.74 (3H, s, H-7), 1.66 (3H, s, H-8), 1.00 (6H, s, H-9, 10); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 145.8 (C-2), 135.4 (C-6), 123.2 (C-5), 112.3 (C-1), 104.1 (C-1'), 85.3 (C-4), 76.4 (C-4'), 75.0 (C-5'), 74.2 (C-3'), 70.3 (C-2'), 62.3 (C-6'), 42.1 (C-3), 26.1 (C-8), 24.3 (C-10), 21.4 (C-9), 18.4 (C-7)。以上数据参考文献报道^[21], 鉴定化合物 **19** 为黑沙蒿苷。

化合物 **20**: 无色不定形体, $[\alpha]_D^{25} +14.0$ (c 0.19, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.13 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.64 (1H, m, H-6'a), 3.46 (1H, m, H-2), 3.42 (1H, m, H-6'b), 3.20~3.00 (4H, m, H-2'~5'), 2.36 (1H, m, H-4), 1.85 (2H, m, H-3a, 6a), 1.48 (1H, m, H-3b), 1.41 (1H, m, H-6b), 1.35 (2H, m, H-5), 1.15 (3H, s, H-7), 1.07 (3H, s, H-9), 1.01 (3H, s, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 105.1 (C-1'), 79.1 (C-2), 77.3 (C-5'), 77.1 (C-3'), 74.3 (C-2'), 73.2 (C-4'), 72.0 (C-8), 70.6 (C-1), 61.6 (C-6'), 49.1 (C-4), 33.8 (C-6), 29.3 (C-9), 29.1 (C-3), 25.9 (C-7),

24.7 (C-10), 22.3 (C-5)。以上数据参考文献报道^[22], 鉴定化合物 **20** 为 (1S,2S,4R)-对薄荷烷-1,2,8-三醇-2- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **21**: 无色脂状物, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.87 (1H, dd, $J = 17.4, 10.8$ Hz, H-7), 5.39 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-3), 5.12 (1H, dd, $J = 17.4, 1.8$ Hz, H-8a), 4.95 (1H, dd, $J = 10.8, 1.8$ Hz, H-8b), 4.07 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1a), 4.06 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.87 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1b), 3.65 (1H, m, H-6'), 3.44 (1H, m, H-6'), 3.15~2.80 (4H, m, H-2', 3'~5'), 1.95 (2H, m, H-4), 1.58 (3H, s, H-10), 1.42 (2H, m, H-5), 1.15 (3H, s, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 146.5 (C-7), 131.8 (C-2), 128.3 (C-3), 111.5 (C-8), 102.0 (C-1'), 77.3 (C-3'), 77.3 (C-5'), 74.1 (C-2'), 73.9 (C-6), 71.9 (C-4'), 70.6 (C-1), 61.6 (C-6'), 42.3 (C-5), 28.1 (C-9), 22.5 (C-4), 14.2 (C-10)。以上数据参考文献报道^[23], 鉴定化合物 **21** 为 (2E,6R)-2,6-二甲基-2,7-辛二烯-6-羟基-1- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **22**: 白色粉末, mp 184~187 °C; $[\alpha]_D^{25}$ -26.7 (c 0.098, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.78 (1H, dd, $J = 16.0, 6.6$ Hz, H-8), 5.59 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 4.31 (1H, m, H-9), 4.16 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.59 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-6'a), 3.42 (1H, m, H-6'b), 3.10 (1H, m, H-3'), 3.05 (1H, m, H-4'), 3.01 (1H, m, H-2'), 2.91 (1H, m, H-5'), 2.71 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-2a), 2.30 (1H, dd, $J = 13.3, 6.0$ Hz, H-4a), 2.15 (1H, m, H-5), 1.98 (1H, brd, $J = 13.3$ Hz, H-4b), 1.69 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-2b), 1.19 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 0.87 (3H, s, H-11), 0.81 (3H, s, H-12), 0.77 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 211.0 (C-3), 133.7 (C-8), 132.8 (C-7), 101.4 (C-1'), 77.7 (C-6), 77.3 (C-3'), 76.5 (C-5'), 75.5 (C-9), 74.3 (C-2'), 70.4 (C-4'), 61.4 (C-6'), 51.6 (C-2), 45.4 (C-4), 43.0 (C-1), 36.2 (C-5), 25.1 (C-12), 24.8 (C-11), 21.5 (C-10), 16.5 (C-13)。以上数据参考文献报道^[24], 鉴定化合物 **22** 为白菖苷。

化合物 **23**: 白色针状结晶 (甲醇), mp 200~202 °C; $[\alpha]_D^{25}$ -38.0 (c 0.05, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.91 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3, 5), 7.10 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2, 6), 4.99 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.67 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-6'a), 3.45 (1H,

m, H-6'b), 3.40~3.14 (4H, m, H-2'~5'), 2.51 (3H, s, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 196.9 (C-7), 161.5 (C-1), 131.3 (C-4), 130.8 (C-2, 6), 116.3 (C-3, 5), 100.2 (C-1'), 77.6 (C-5'), 77.0 (C-3'), 73.6 (C-2'), 70.1 (C-4'), 61.1 (C-6'), 27.0 (C-8)。以上数据参考文献报道^[25], 鉴定化合物 **23** 为对羟基苯乙酮葡萄糖苷。

化合物 **24**: 白色粉末, mp 213~215 °C; $[\alpha]_D^{25}$ -49.3 (c 0.075, MeOH); ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.99 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.63 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 7.03 (1H, s, H-8), 7.00 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 6.31 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 5.01 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 3.68 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-6'a), 3.43 (1H, m, H-6'b), 3.40~3.15 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 160.7 (C-2), 160.6 (C-7), 155.5 (C-9), 144.7 (C-4), 129.9 (C-5), 114.0 (C-6), 113.7 (C-3), 112.3 (C-10), 103.8 (C-8), 100.5 (C-1'), 77.5 (C-3'), 76.9 (C-5'), 73.6 (C-2'), 70.0 (C-4'), 61.0 (C-6')。以上数据参考文献报道^[26], 鉴定化合物 **24** 为茵芋苷。

化合物 **25**: 白色粉末, mp 225~227 °C; $[\alpha]_D^{25}$ -43.5 (c 0.0875, MeOH); ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.97 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.31 (1H, s, H-5), 7.15 (1H, s, H-8), 6.32 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 5.07 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 3.81 (3H, s, 6'-OCH₃), 3.68 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-6'a), 3.45 (1H, m, H-6'b), 3.40~3.15 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 160.4 (C-2), 149.8 (C-7), 148.8 (C-9), 145.9 (C-7), 144.1 (C-4), 113.2 (C-3), 112.1 (C-10), 109.6 (C-5), 102.9 (C-8), 99.5 (C-1'), 77.0 (C-3'), 76.6 (C-5'), 72.9 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.5 (C-6'), 55.9 (-OCH₃)。以上数据参考文献报道^[27], 鉴定化合物 **25** 为东莨菪苷。

化合物 **26**: 无色脂状物, $[\alpha]_D^{25}$ -46.7 (c 0.045, MeOH); ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.78 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-7), 6.21 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-8), 4.20 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.80 (1H, m, H-3), 3.65 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-6'a), 3.43 (1H, m, H-6'b), 3.12~2.88 (4H, m, H-2'~5'), 2.23 (3H, s, H-10), 2.02 (1H, m, H-5), 1.71 (1H, m, H-4a), 1.59 (1H, m, H-2a), 1.47 (1H, m, H-2b), 1.40 (1H, m, H-4b), 0.97 (3H, s, H-11), 0.78 (3H, s, H-12), 0.71 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 197.6

(C-9), 152.2 (C-7), 130.3 (C-8), 101.3 (C-1'), 76.9 (C-6), 76.7 (C-3'), 76.6 (C-5'), 73.3 (C-3), 73.1 (C-2'), 70.0 (C-4'), 61.0 (C-6'), 41.1 (C-2), 39.8 (C-1), 36.5 (C-4), 33.2 (C-5), 27.0 (C-10), 25.4 (C-11), 24.3 (C-12), 16.0 (C-13)。以上数据参考文献报道^[28], 鉴定化合物 **26** 为菊花苷 B。

化合物 **27**: 白色不定形粉末, $[\alpha]_D^{25}$ -4 (c 0.075, MeOH); ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.67 (1H, brs, H-2), 4.11 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-7a), 4.09 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.86 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-7b), 3.64 (1H, m, H-6'a), 3.44 (1H, m, H-6'b), 3.15~2.94 (4H, m, H-2'~5'), 2.07 (2H, m, H-6), 1.95 (1H, m, H-3a), 1.87 (1H, m, H-5a), 1.76 (1H, m, H-3b), 1.50 (1H, m, H-4), 1.11 (1H, m, H-5b), 1.05 (3H, s, H-9), 1.04 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 134.1 (C-1), 123.9 (C-2), 101.7 (C-1'), 76.7 (C-3'), 76.6 (C-5'), 73.3 (C-2'), 72.0 (C-7), 70.3 (C-4'), 70.0 (C-8), 61.0 (C-6'), 44.5 (C-4), 27.1 (C-10), 26.4 (C-6), 26.3 (C-3), 26.1 (C-9), 23.1 (C-5)。以上数据参考文献报道^[29], 鉴定化合物 **27** 为 (4R)-对薄荷-1-烯-7,8-二醇-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **28**: 白色不定形粉末, $[\alpha]_D^{25}$ -24 (c 0.085, MeOH); ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.07 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.65 (1H, br d, J = 11.0 Hz, H-6'a), 3.57 (1H, dd, J = 9.6, 6.6 Hz, H-7a), 3.43 (1H, dd, J = 11.0, 5.4 Hz, H-6'b), 3.20 (1H, dd, J = 9.6, 6.6 Hz, H-7b), 3.11 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-3'), 3.04 (2H, m, H-2', 5'), 2.93 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-4'), 1.96~1.75 (4H, m, H-2a, 3b, 5b, 6a), 1.43 (1H, m, H-1), 1.13 (1H, m, H-4), 1.01 (6H, s, H-9, 10), 0.94 (2H, m, H-3a, 5a), 0.84 (1H, m, H-2b, 6b); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 103.0 (C-1'), 76.7 (C-5'), 76.6 (C-3'), 74.2 (C-7), 73.4 (C-2'), 70.5 (C-8), 70.0 (C-4'), 61.0 (C-6'), 48.7 (C-4), 37.6 (C-1), 29.6 (C-2), 29.5 (C-6), 27.0 (C-3), 26.9 (C-5), 26.4 (C-9), 26.3 (C-10)。以上数据参考文献报道^[30], 鉴定化合物 **28** 为 (4R)-对薄荷-7,8-二醇-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **29**: 黄色粉末 (MeOH), mp 205~207 °C; $[\alpha]_D^{25}$ -90.4 (c 0.067 5, MeOH); 三氯化铁-铁氰化钾显蓝色, 提示该化合物为酚类; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.37 (1H, s, 4'-OH), 7.95 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.86 (1H, s, H-3), 6.78

(1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.45 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.07 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 4.55 (1H, s, H-1'''), 3.85 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-6a''), 3.65 (1H, brs, H-2'''), 3.60 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-5''), 3.47 (1H, m, H-5'''), 3.42 (1H, m, H-6b''), 3.41 (1H, m, H-3'''), 3.34 (1H, m, H-2''), 3.27 (1H, m, H-3''), 3.16 (1H, m, H-4''), 3.14 (1H, m, H-4'''), 1.07 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.5 (C-4), 164.9 (C-2), 163.4 (C-7), 162.0 (C-4'), 161.7 (C-5), 157.4 (C-9), 129.5 (C-2', 6'), 121.4 (C-1'), 116.6 (C-3', 5'), 105.9 (C-10), 103.5 (C-3), 101.0 (C-1'''), 100.4 (C-1''), 100.0 (C-6), 95.3 (C-8), 76.8 (C-3''), 76.1 (C-5''), 73.6 (C-2''), 72.5 (C-4'''), 71.2 (C-3'''), 70.8 (C-2'''), 70.1 (C-4''), 68.8 (C-5'''), 66.5 (C-6''), 18.3 (C-6''). 以上数据参考文献报道^[31], 鉴定化合物 **29** 为异野漆树苷。

化合物 **30**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 159~165 °C; $[\alpha]_D^{25} -36.4$ (c 0.03, 甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.31 (4H, brs, 4', 4'', 3', 3''-OH), 7.48 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7'), 7.46 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7''), 7.05 (1H, brs, H-2'), 7.05 (1H, brs, H-2''), 7.00 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6'), 7.00 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6''), 6.77 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5''), 6.21 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8'), 6.21 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-8''), 5.22 (1H, m, H-3), 4.05 (1H, m, H-5), 3.60 (1H, m, H-4), 2.33 (2H, m, H-2), 2.28 (1H, m, H-6), 2.26 (1H, m, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.1 (-COOH), 166.4 (C-9'), 165.6 (C-9''), 148.8 (C-4'), 148.9 (C-4''), 146.0 (C-3''), 146.0 (C-3'), 145.6 (C-7'), 145.6 (C-7''), 126.0 (C-1'), 126.0 (C-1''), 121.8 (C-6'), 121.6 (C-6''), 116.3 (C-5''), 116.2 (C-5'), 115.3 (C-2'), 115.3 (C-2''), 114.6 (C-8'), 114.6 (C-8''), 79.4 (C-1), 71.4 (C-4), 70.4 (C-3), 67.9 (C-5), 36.0 (C-2), 34.6 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[32], 故鉴定化合物 **30** 为 1,3-*O*-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **31**: 白色粒状结晶 (甲醇), mp 198~200 °C; $[\alpha]_D^{25} +23.5$ (c 0.045, CHCl₃); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.70 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, 5-OH), 4.68 (1H, t, $J = 3.7$ Hz, 1-OH), 4.51 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, 2-OH), 4.36 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, 3-OH), 4.49 (1H, d, $J = 4.3$ Hz, 4-OH), 3.86 (1H, dd, $J = 3.4, 6.8$ Hz, H-2), 3.67 (1H, brd, $J = 3.1$ Hz, H-3), 3.42 (1H, m,

H-4), 3.37 (1H, m, H-6), 3.34 (3H, s, -OCH₃), 3.31 (1H, m, H-5), 3.09 (1H, dd, $J = 3.0, 9.6$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 81.5 (C-1), 73.7 (C-5), 72.7 (C-6), 72.4 (C-3), 71.1 (C-4), 68.4 (C-2), 57.5 (-OCH₃)。以上数据参考文献报道^[33], 鉴定化合物 **31** 为右旋肌醇甲醚。

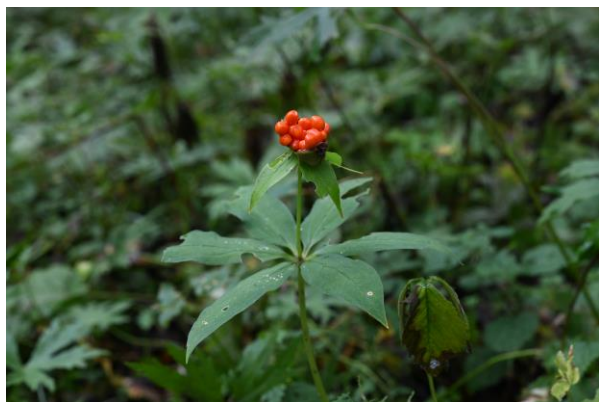
参考文献

- [1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草 (上) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1998.
- [2] 张树军, 马耀玲, 王金兰, 等. 艾蒿化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(8): 1906-1914.
- [3] Arkoudis E, Stratakis M. Synthesis of cordiaquinones B, C, J, and K on the basis of a bioinspired approach and the revision of the relative stereochemistry of cordiaquinone C [J]. *J Org Chem*, 2008, 73(12): 4484-4490.
- [4] 金 丽, 卢 嘉, 金永生, 等. 海南狗牙花化学成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(4): 271-274.
- [5] Omar M N, Zuberdi A M, Khan N T, et al. Isolation and identification of bioactive compounds from twigs of *Artocarpus altilis* [J]. *Merit Res J Environ Sci Toxicol*, 2013, 1(8): 147-155.
- [6] 刘金磊, 潘争红, 苏 涛. 壮药干花豆枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1071-1074.
- [7] 吴 彤, 李 燕, 孔德云, 等. 深绿山龙眼叶的化学成分 [J]. 中国药理学杂志, 2010, 45(16): 1224-1227.
- [8] 韦建华, 李常伟, 向 杨, 等. 复方依山红化学成分的研究 [J]. 广西中医药, 2016, 39(2): 75-78.
- [9] 许 芳, 高 万, 邢建国, 等. 红旱莲石油醚部位的化学成分研究 [J]. 西北药学杂志, 2016, 31(4): 331-333.
- [10] 张宏武, 王 悦, 都晓伟, 等. 除毛炭火母化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2015, 50(12): 1012-1016.
- [11] Tan Q G, Cai X H, Du Z Z, et al. Three terpenoids and a tocopherol-related compound from *Ricinus communis* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 92(12): 2762-2768.
- [12] 刘清茹, 李 娟, 赵小芳, 等. 芦竹根化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(7): 1084-1089.
- [13] 卢海啸, 梁伟江, 李铭珍, 等. 二色波罗蜜茎的化学成分 [J]. 中成药, 2015, 37(4): 801-804.
- [14] 刘继梅, 张中伟, 姚 佳, 等. 臭椿树枝化学成分研究 [J]. 林产化学与工业, 2013, 33(4): 121-127.
- [15] 田新慧, 丁 刚, 彭朝忠, 等. 小鱼眼草脂溶性成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2012, 47(17): 1366-1369.
- [16] 刘长倩, 高 巍, 杨 柳, 等. 辣木的化学成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2016, 44(5): 142-144.
- [17] 张帼威, 吴奶珠, 范 强, 等. 狭叶瓶尔小草化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(6): 1006-1008.

- [18] 卢立明, 宋少江, 武 男, 等. 哈士蟆卵油化学成分研究 (II) [J]. 沈阳药科大学学报, 2002, 19(1): 25-26.
- [19] Sala A, Recio M D C, Giner R M, *et al.* New acetophenone glucosides isolated from extracts of *Helichrysum italicum* with antiinflammatory activity [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(10): 1360-1362.
- [20] Miyakado M, Ohno N, Hirai H, *et al.* (-)-Cis-chrysanthenol- β -D-glucopyranoside: A new monoterpene glucoside from *Dicoria canescens* [J]. *Phytochemistry*, 1974, 13(12): 2881-2882.
- [21] Khurelbat D, Densmaa D, Sanjiv T, *et al.* Artemisioside, a new monoterpene glucoside from the aerial part *Artemisia ordosica* (Asteraceae) [J]. *J Nat Med*, 2010, 64(2): 203-205.
- [22] Ishikawa T, Kudo M, Kitajima J. Water-soluble constituents of Dill [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(4): 501-507.
- [23] 王海龙, 吴立军, 雷 雨, 等. 岗梅叶的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(4): 279-281.
- [24] Kim K H, Cang S W, Ryh S Y, *et al.* Phytochemical constituents of *Nelumbo nucifera* [J]. *Nat Prod Sci*, 2009, 15(2): 90-95.
- [25] 马宏宇, 孙 奕, 吕阿丽, 等. 茵陈蒿化学成分的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2010, 20(1): 61-63.
- [26] 瞿 璐, 刘艳霞, 李建良, 等. 祁菊叶化学成分的分离与结构鉴定 [J]. 天津中医药大学学报, 2017, 36(1): 57-59.
- [27] 卢汝梅, 廖广凤, 韦建华, 等. 壮药一匹绸根茎的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(12): 2060-2063.
- [28] 宋 坤, 王洪庆, 刘 超, 等. 土荆芥化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(2): 254-257.
- [29] Ishikawa T, Takayanagi T, Kitajima J. Water-soluble constituents of cumin: Monoterpenoid glucosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(11): 1471-1478.
- [30] Ishikawa T, Kitajima J, Tanaka Y. Water-soluble constituents of fennel. IV. Mentane-type monoterpenoids and their glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(10): 1603-1606.
- [31] Kokotkiewicz A, Luczkiewicz M, Sowinski P, *et al.* Isolation and structure elucidation of phenolic compounds from *Cyclopia subternata* Vogel intact plant and *in vitro* cultures [J]. *Food Chem*, 2012, 133(4): 1373-1382.
- [32] 孙 煜, 马晓斌, 刘建勋. 野菊花心血管活性部位化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(1): 61-64.
- [33] 王金兰, 赵岩磊, 王 丹, 等. 大籽蒿化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(17): 3486-3490.

• 封面图片介绍 •

毛重楼



毛重楼 *Paris mairei* H. L'éveillé 是百合科重楼属植物, 植株高可达 1 m, 全株被有短柔毛; 根状茎粗达 1~2 cm。叶 5~10 枚, 披针形、倒披针形或椭圆形, 长 5~14 cm, 宽 1.0~2.5 cm。内轮花被片长条形, 与外轮的等长或超过, 有时可以宽达 2 mm。花期 5~7 月, 果期 8~9 月。分布于中国四川 (西南部) 和云南 (西北部), 生于海拔 1 800~3 500 m 的高山草丛或林下。

毛重楼味苦、性微寒, 有小毒, 归肝经, 具有清热解毒、消肿止痛、凉肝定惊之功效, 用于痈疮、咽喉肿痛、毒蛇咬伤、跌打伤痛、惊风抽搐等症状。现代医学研究证明, 毛重楼具有抗癌、抗病毒、镇痛、镇静、止咳平喘、止血等重要的药用价值, 是云南白药、宫血宁、抗病毒冲剂、季德胜蛇药片等中国国家重点保护中药的主要原材料。