

• 化学成分 •

紫花地丁全草化学成分研究

崔雪¹, 郑重飞¹, 李莹¹, 喻琨², 王悦¹, 姚庆强^{1*}

1. 山东省医学科学院药物研究所, 山东第一医科大学, 山东 济南 250000

2. 青岛大学纺织服装学院智能穿戴技术研究中心, 山东 青岛 266071

摘要: 目的 研究紫花地丁 *Viola yedoensis* 全草的化学成分。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 凝胶和半制备型高效液相等柱色谱方法进行分离纯化, 通过理化性质结合 NMR、MS 等谱学数据分析鉴定化合物结构。结果 从紫花地丁 95% 乙醇提取物中分离得到 21 个化合物, 分别鉴定为秦皮乙素-6-O-β-D-呋喃芹糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (1)、吲哚-3-甲酸乙酯 (2)、脱氢地苣荬内酯 (3)、滨蒿内酯 (4)、蒲公英苦素 (5)、水杨苷 (6)、丁香苷 (7)、4-羟基-4-[3'-(β-D-葡萄糖基)亚丁基]-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-醇 (8)、柑橘苷 A (9)、(7S,8R)-二氢去氢二松柏醇-9-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (10)、山柰素-3-O-α-L-(4-O-乙酰基)鼠李糖基-7-O-α-L-鼠李糖苷 (11)、山柰酚-7-O-α-L-鼠李糖苷 (12)、山柰酚-3-O-α-L-鼠李糖苷 (13)、山柰酚-3-O-α-L-鼠李糖基-7-O-α-L-鼠李糖苷 (14)、山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷 (15)、芹菜素 (16)、(+)-异地苣荬内酯 (17)、尿苷 (18)、腺苷 (19)、6-羟基-香豆素-7-O-α-L-鼠李糖基-(1→6)-O-β-D-葡萄糖苷 (20)、(7S,8R)-二氢去氢二松柏醇-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (21)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为紫丁葡芹苷, 2 为新天然产物, 5~11 和 18 为首次从堇菜属中分离得到, 12 和 21 为首次从紫花地丁中分离得到。

关键词: 堇菜属; 紫花地丁; 香豆素苷; 黄酮苷; 秦皮乙素-6-O-β-D-呋喃芹糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖苷; 吲哚-3-甲酸乙酯; 紫丁葡芹苷; 蒲公英苦素; 柑橘苷 A

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2021)04-0917-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.04.002

Chemical constituents from whole herbs of *Viola yedoensis*CUI Xue¹, ZHENG Zhong-fei¹, LI Ying¹, YU Kun², WANG Yue¹, YAO Qing-qiang¹

1. Institute of Materia Medica, Shandong First Medical University & Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan 250000, China

2. Research Center for Intelligent and Wearable Technology, College of Textiles and Clothing, Qingdao University, Qingdao 266071, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from whole herbs of *Viola yedoensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel, ODS column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography and semi-preparative HPLC. The structures of the isolated compounds were identified by physicochemical properties, NMR and MS spectroscopic methods. **Results** A total of 21 compounds were isolated from the 95% ethanol extract of *V. yedoensis*, and their structures were identified as aesculetin 6-O-β-D-apiofuranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (1), ethyl indole-3-carboxylate (2), dehydrolololide (3), scoparone (4), taraxacin (5), salicin (6), syringin (7), (E)-4-hydroxy-4-[3'-(β-D-glucopyranosyloxy)butylidene]-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one (8), citroside A (9), (7S,8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9-O-β-D-glucopyranoside (10), 3-O-α-L-(4-O-acetyl)rhampnopyranosyl kaempferol 7-O-α-L-rhampnopyranoside (11), kaempferol-7-O-α-L-rhampnopyranoside (12), kaempferol-3-O-α-L-rhampnopyranoside (13), kaempferitrin (14), kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside (15), apigenin (16), (+)-isolololide (17), uridine (18), β-adenosine (19), 6-hydroxycoumarin-7-O-α-L-rhamnosyl-(1→6)-

收稿日期: 2020-11-28

基金项目: 山东省重点研发计划(鲁渝科技协作)项目(2019LYXZ026); 山东省农业科技园区产业提升工程项目(2019YQ033); 山东第一医科大学学术提升计划(2019LJ003)

作者简介: 崔雪, 女, 硕士研究生, 从事天然药物化学研究。E-mail: cuixue_sunny@163.com

*通信作者: 姚庆强, 男, 博士, 博士生导师。Tel: (0531)82595867 E-mail: yao_imm@163.com

O- β -D-glucoside (20), and (7S,8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 4-O- β -D-glucopyranoside (21). **Conclusion** Compound 1 is obtained as a new compound, named as vioyegluapiside and compound 2 as a new natural product, with compounds 5-11 and 18 isolating from the genus *Viola* for the first time and with compounds 12 and 21 from plant *V. yedoensis* for the first time.

Key words: genus *Viola*; *Viola yedoensis* Makino; coumarin glycoside; flavone O-glycosides; aesculetin-6-O- β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside; ethyl indole-3-carboxylate; vioyegluapiside; taraxacin; citroside A

紫花地丁 *Viola yedoensis* Makino 为堇菜科堇菜属植物, 是一种多年生草本植物, 具有清热解毒、凉血消肿的功效, 主要用于治疗疗疮肿毒、痈疽发背、丹毒、毒蛇咬伤等症状^[1]。其用药历史悠久, 始载于《千金方》。现代药理研究表明, 紫花地丁具有抗炎、抗氧化、抗病毒、抗菌、抗肿瘤、抗凝血等作用^[2-4]。目前, 已从该植物中发现香豆素、黄酮、木脂素、萜类、甾体、生物碱等类化学成分^[5-9]。但关于紫花地丁活性成分的研究报道还较少, 为进一步丰富紫花地丁的化学结构类型, 完善其物质基础, 探寻活性较好的化合物, 本实验对紫花地丁全草 95%乙醇水提取物的化学成分进行系统研究, 从中分离得到 21 个化合物, 分别鉴定为秦皮乙素-6-O- β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷[aesculetin-6-O- β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside, 1]、吲哚-3-甲酸乙酯(ethyl indole-3-carboxylate, 2)、脱氢地芫内酯(dehydrolololide, 3)、滨蒿内酯(scoparone, 4)、蒲公英苦素(taraxacin, 5)、水杨苷(salicin, 6)、丁香苷(syringin, 7)、4-羟基-4-[3'-(β -D-葡萄糖基)亚丁基]-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-醇((E)-4-hydroxy-4-[3'-(β -D-glucopyranosyloxy)butylidene]-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one, 8)、柑橘苷 A (citroside A, 9)、(7S,8R)-二氢去氢松柏醇-9-O- β -D-吡喃葡萄糖苷[(7S,8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9-O- β -D-glucopyranoside, 10]、山柰素-3-O- α -L-(4-O-乙酰基)鼠李糖基-7-O- α -L-鼠李糖苷[kaempferol-3-O- α -L-(4-O-acetyl) rhamnopyranoside-7-O- α -L-rhamnopyranoside, 11]、山柰酚-7-O- α -L-鼠李糖苷(kaempferol-7-O- α -L-rhamnopyranoside, 12)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷(kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranoside, 13)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖基-7-O- α -L-鼠李糖苷(kaempferitrin, 14)、山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷(kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside, 15)、芹菜素(apigenin, 16)、(+)-异地芫内酯[(+)-isolololide, 17]、尿苷(uridine, 18)、腺苷(β -adenosine, 19)、6-羟基-香豆素-7-O- α -L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-葡

萄糖苷[6-hydroxy coumarin-7-O- α -L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-glucoside, 20]、(7S,8R)-二氢去氢松柏醇-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷[(7S,8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 4-O- β -D-glucopyranoside, 21]。其中, 化合物 1 为新化合物, 2 为新天然产物, 5~11 和 18 为首次从堇菜属中分离得到, 12 和 20 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

UltiMate 3000 型高效液相色谱仪(美国 Thermo Fisher 公司), LC-20AR 型制备液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司), Avance 600 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司, TMS 内标), X500 QTOF 型高分辨质谱仪(美国 AB Sciex 公司)。柱色谱硅胶(60~100、300~400, 目青岛海洋化工厂), 柱色谱硅胶(200~300 目, 北京伊诺凯有限公司), 薄层色谱硅胶预制板(烟台市化学工业研究所), LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, 40~63 μ m, 德国 Merck 公司), ODS 柱色谱填料(ODS-A-HG, 50 μ m, YMC 公司)。实验所用色谱甲醇为美国 Tedia 公司, 其他提取分离试剂均为分析纯(天津市富宇精细化工有限公司)。

紫花地丁全草于 2018 年 3 月采购于湖北聚瑞中药饮片有限公司, 原产地为河南省平顶山市, 经山东中医药大学王厚伟副教授鉴定为堇菜科植物紫花地丁 *V. yedoensis* Makino 的干燥全草。

2 提取与分离

取紫花地丁干燥全草 5 kg, 用 95%乙醇水回流提取 3 次, 每次 2 h, 提取液合并后滤过, 将滤液减压浓缩得总浸膏 600 g。总浸膏经硅胶柱色谱(60~100 目)分离, 以石油醚、二氯甲烷、二氯甲烷-甲醇(50:1)、二氯甲烷-甲醇(10:1)、二氯甲烷-甲醇(5:1)、二氯甲烷-甲醇(2:1)、甲醇作为流动相梯度洗脱, 共得到 7 个流分 Fr. A~G。

Fr. B 经硅胶柱色谱(200~300 目)分离, 以石油醚-二氯甲烷-甲醇(100:0:0、20:1:0、10:1:0、5:1:0、2:1:0、1:1:0、0:100:0、0:10:1、0:2:1、0:0:100)梯度洗脱, 得到

7个组分 Fr. B-1~B-7。Fr. B-2 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,得到4个组分 Fr. B-2-1~B-2-4。Fr. B-2-3 经 Sephadex LH-20 和 ODS 柱色谱分离,得到9个组分 Fr. B-2-3-1~B-2-3-9。Fr. B-2-3-1 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(30:70)洗脱,得到化合物 **3** ($t_R=65$ min, 14.8 mg)。Fr. B-2-3-2 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(35:75)洗脱,得到化合物 **4** ($t_R=75$ min, 1.9 mg)。Fr. B-2-3-5 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(50:50)洗脱,得到化合物 **5** ($t_R=65$ min, 5.6 mg)。Fr. B-2-4 经 300~400 目硅胶柱色谱分离,再经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(60:40)洗脱,得到化合物 **2** ($t_R=49$ min, 1.7 mg)。Fr. B-7 经硅胶柱色谱(300~400 目)分离,以二氯甲烷-甲醇(100:0、100:1、50:1、20:1、10:1、5:1、2:1、0:100)梯度洗脱,经薄层色谱(TLC)分析合并洗脱液,得到15个组分 Fr. B-7-1~B-7-15。Fr. B-7-5 经 Sephadex LH-20 和 ODS 柱色谱分离,再经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(29:71)洗脱,得到化合物 **17** ($t_R=37$ min, 22.7 mg)。

Fr. C 经 200~300 目硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(100:0、500:1、50:1、20:1、10:1、5:1、2:1、0:100)梯度洗脱,得到9个组分 Fr. C-1~C-9。Fr. C-2 经 Sephadex LH-20 柱色谱以及半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(60:40)洗脱,得到化合物 **16** ($t_R=50$ min, 7.8 mg)。

Fr. D 经硅胶柱色谱(200~300 目)分离,以二氯甲烷-甲醇(50:1、20:1、10:1、7:1、5:1、1:1、0:100)梯度洗脱,得到9个组分 Fr. D-1~D-9。Fr. D-7 经 Sephadex LH-20 和 ODS 柱色谱分离,得到15个组分 Fr. D-7-1~D-7-15。Fr. D-7-2 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(10:90)洗脱,得到化合物 **19** ($t_R=70$ min, 34.4 mg) 和 **6** ($t_R=90$ min, 15.8 mg)。Fr. D-7-3 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(20:80)洗脱,得到化合物 **7** ($t_R=60$ min, 6.8 mg)。Fr. D-7-5 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(30:70)洗脱,得到化合物 **8** ($t_R=47$ min, 6.0 mg) 和 **9** ($t_R=50$ min, 15.2 mg)。Fr. D-7-7 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(37:63)洗脱,得到化合物 **10** ($t_R=71$ min, 2.9 mg)。Fr. D-7-9 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(40:60)洗脱,得到化合物 **15** ($t_R=100$ min, 2.8 mg)。Fr. D-7-10 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(48:52)洗脱,

得到化合物 **13** ($t_R=56$ min, 5.0 mg)。Fr. D-7-13 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(50:50)洗脱,得到化合物 **11** ($t_R=60$ min, 11.2 mg)。Fr. D-7 经 Sephadex LH-20 柱色谱和反复 ODS 柱色谱分离,最后经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化,得到化合物 **14**(18.5 mg)。

Fr. E 经 200~300 目硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(100:0、100:1、50:1、20:1、10:1、5:1、2:1、1:1、0:100)梯度洗脱,得到8个组分 Fr. E-1~E-8。Fr. E-3 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,重结晶纯化得到化合物 **12** (22.9 mg)。Fr. E-5 经 Sephadex LH-20 和 ODS 柱色谱分离,得到12个组分 Fr. E-5-1~E-5-12。Fr. E-5-2 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(9:91)洗脱,得到化合物 **18** ($t_R=23$ min, 13.4 mg)。Fr. E-5-4 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(20:80)洗脱,得到化合物 **20** ($t_R=59$ min, 7.7 mg)。Fr. E-5-5 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(20:80)洗脱,得到化合物 **1** ($t_R=77$ min, 8.9 mg)。Fr. E-5-8 经半制备型 HPLC 分离,以甲醇-水(35:65)洗脱,得到化合物 **21** ($t_R=46$ min, 6.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末; $[\alpha]_D^{20} -76.5$ (c 0.1, MeOH); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3405, 2537, 2400, 1667, 1560, 1503, 1263; HR-ESI-MS 的准分子离子峰为 m/z 495.111 2 $[M+Na]^+$ (计算值为 495.111 5), 确定分子式为 C₂₀H₂₄O₁₃, 不饱和度为 9。IR 提示该化合物含有羰基(1667 cm⁻¹)和羟基(3405 cm⁻¹)基团。¹³C-NMR 谱(表 1)中共显示 20 个碳信号,其中 9 个归属为香豆素骨架,其余 11 个碳信号分别归属为 1 个五碳糖和 1 个六碳糖片段。¹H-NMR 谱中显示了 1 个 β 构型的葡萄糖基质子信号 δ_H 4.86, 但因与水峰重合,无法获得偶合信息;通过 HSQC 和 DEPT 谱图发现 H-1' (δ_H 4.86) 与 C-1' (δ_C 103.4) 相关,确定为葡萄糖基端基质子信号。¹H-NMR 谱中还给出了 1 个芹糖基端基质子信号 δ_H 5.35 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-1'')。在 NMR 谱中, δ_H 7.82 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-4), 6.21 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-3) 与 δ_C 163.8, 146.2, 113.2, 提示有 α -吡喃酮片段; NMR 谱还显示 2 个单峰芳香质子信号 δ_H 7.51 (1H, s, H-5), 6.79 (1H, s, H-8), 结合 δ_C 153.6, 152.9, 144.5, 117.4, 112.9 和 104.4 提示苯环上含 2 个对位氢,综合以上信息,推测存在 6,7-二氧取代香豆素结构片段。HMBC 谱(图 1)中, H-3 (δ_H 6.21) 与 C-2 (δ_C 163.8), C-5 (δ_C

表1 化合物1的 ^1H -、 ^{13}C -NMR的波谱数据 (600/150 MHz, CD_3OD)Table 1 ^1H - and ^{13}C -NMR data of compound 1 (600/150 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_{C}	δ_{H}
2	163.8 (s)	
3	113.2 (d)	6.21 (d, $J = 9.3$ Hz)
4	146.2 (d)	7.82 (d, $J = 9.3$ Hz)
5	117.4 (d)	7.51 (s)
6	144.5 (s)	
7	153.7 (s)	
8	104.4 (d)	6.79 (s)
9	152.9 (s)	
10	112.9 (s)	
1'	103.4 (d)	4.86 (overlapped)
2'	83.7 (d)	3.59 (m)
3'	77.7 (d)	3.58 (m)
4'	71.4 (d)	3.43 (m)
5'	78.5 (d)	3.46 (m)
6'	62.7 (t)	3.96 (d, $J = 12.0$ Hz), 3.73 (dd, $J = 5.8, 12.0$ Hz)
1''	112.8 (d)	5.35 (d, $J = 3.8$ Hz)
2''	77.6 (d)	4.01 (d, $J = 3.8$ Hz)
3''	79.7 (s)	
4''	75.0 (t)	4.15 (d, $J = 9.6$ Hz), 3.80 (d, $J = 9.6$ Hz)
5''	64.9 (t)	3.56 (m)

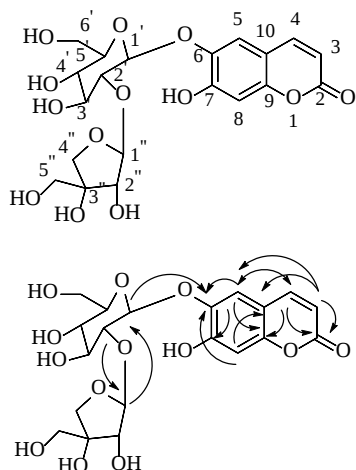


图1 化合物1的结构和主要的HMBC相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

117.4), C-10 (δ_{C} 112.9) 相关, H-4 (δ_{H} 7.82) 与 C-2 (δ_{C} 163.8), C-5 (δ_{C} 117.4), C-9 (δ_{C} 152.9) 相关, H-5 (δ_{H} 7.51) 与 C-4 (δ_{C} 146.2), C-6 (δ_{C} 144.5), C-7

(δ_{C} 153.7), C-9 (δ_{C} 152.9) 相关, H-8 (δ_{H} 6.79) 与 C-6 (δ_{C} 144.5), C-10 (δ_{C} 112.9) 相关, 进一步证明了 6,7-二取代香豆素片段的存在。与已知化合物秦皮乙素-6-O- β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷相比^[10], 结构相似, 都含有葡萄糖和芹糖, 不同之处在于糖的连接位置, 化合物 1 中的芹糖基连接于葡萄糖基的 2 位碳上。在 HMBC 谱上, 葡萄糖基 H-1' 与 C-6 (δ_{C} 144.5) 相关, 进一步证明葡萄糖基 C-1' 与香豆素 C-6 位相连; 芹糖基 H-1'' 与 C-2' (δ_{C} 83.7) 相关, 葡萄糖基 H-2' 与 C-1'' (δ_{C} 112.8) 相关, 可以确认芹糖基 C-1'' 与葡萄糖基的 C-2' 位相连。综上所述, 鉴定化合物 1 的结构为秦皮乙素-6-O- β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷, 为 1 个新化合物, 命名为紫丁香苷。核磁数据见表 1。

化合物 2: 白色固体。ESI-MS m/z : 190.08 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 212.06 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.58 (1H, s, NH), 8.19~8.15 (1H, m, H-2), 7.91 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-4), 7.41~7.39 (1H, m, H-7), 7.26~7.25 (2H, m, H-5, 6), 4.38 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-9), 1.41 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-10); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 165.5 (C-8), 136.3 (C-7a), 131.1 (C-2), 126.0 (C-3a), 123.4 (C-6), 122.2 (C-4), 121.8 (C-5), 111.7 (C-7), 109.4 (C-3), 60.0 (C-9), 14.8 (C-10)。经 SciFinder 检索, 化合物 2 在文献中通过合成得到^[11], 因此其作为 1 个天然产物首次从植物中分离得到, 是新的天然产物, 结构鉴定为呋喃-3-甲酸乙酯。

化合物 3: 黄色油状物。ESI-MS m/z : 195.10 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 217.08 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.89 (1H, s, H-7), 2.92 (1H, dd, $J = 13.6, 1.8$ Hz, H-4a), 2.64 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-2a), 2.44 (1H, dd, $J = 14.3, 1.9$ Hz, H-4b), 2.39 (1H, d, $J = 14.3$ Hz, H-2b), 1.55 (3H, s, H-11), 1.39 (3H, s, H-9), 1.26 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 204.7 (C-3), 178.5 (C-8), 170.9 (C-6), 114.7 (C-7), 86.3 (C-5), 54.2 (C-4), 53.8 (C-2), 36.0 (C-1), 29.9 (C-11), 26.9 (C-9), 26.2 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 3 为脱氢地芫内酯。

化合物 4: 无色针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 207.06 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 229.04 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.60 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 6.83 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, s, H-8), 6.26 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.93 (3H, s, 6-OCH₃), 3.90 (3H, s,

7-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 161.6 (C-2), 153.1 (C-7), 150.2 (C-9), 146.6 (C-6), 143.5 (C-4), 113.8 (C-3), 111.6 (C-10), 108.2 (C-5), 100.2 (C-8), 56.6 (6-OCH₃), 56.6 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **4** 为滨蒿内酯。

化合物 **5**: 黄色粉末。ESI-MS *m/z*: 243.09 [M+H]⁺, 265.08 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 6.50 (1H, s, H-6), 6.25 (1H, s, H-3), 5.06 (1H, dd, *J* = 12.7, 3.3 Hz, H-8), 2.96 (1H, dd, *J* = 16.8, 3.3 Hz, H-9a), 2.77 (1H, dd, *J* = 16.8, 12.7 Hz, H-9b), 2.50 (3H, s, H-14), 2.24 (3H, s, H-15), 1.99 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 194.4 (C-2), 173.7 (C-12), 161.7 (C-5), 154.9 (C-7), 147.6 (C-10), 144.0 (C-4), 134.5 (C-3), 128.6 (C-1), 124.5 (C-11), 111.3 (C-6), 77.2 (C-8), 41.5 (C-9), 22.3 (C-14), 14.4 (C-15), 9.1 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **5** 为蒲公英苦素。

化合物 **6**: 黄色结晶(甲醇)。ESI-MS *m/z*: 309.09 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 7.35 (1H, dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, H-6), 7.29 (1H, dt, *J* = 7.5, 1.5 Hz, H-4), 7.20 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-3), 7.06 (1H, dt, *J* = 7.5, 0.9 Hz, H-5), 4.93 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1'), 4.76 (1H, d, *J* = 12.9 Hz, H-7b), 4.60 (1H, d, *J* = 12.9 Hz, H-7a), 3.90 (1H, dd, *J* = 12.2, 2.1 Hz, H-6'b), 3.72 (1H, dd, *J* = 12.2, 5.4 Hz, H-6'a), 3.56~3.42 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 156.9 (C-2), 131.9 (C-1), 130.3 (C-6), 130.2 (C-4), 124.0 (C-5), 117.0 (C-3), 103.0 (C-1'), 78.1 (C-3'), 77.7 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.4 (C-6'), 60.9 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **6** 为水杨苷。

化合物 **7**: 白色结晶(甲醇)。ESI-MS *m/z*: 395.13 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.77 (2H, s, H-3, 5), 6.56 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 6.35 (1H, dt, *J* = 15.8, 5.6 Hz, H-8), 4.89 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1), 4.24 (2H, dd, *J* = 5.6, 1.4 Hz, H-9), 3.87 (6H, s, 2×OCH₃), 3.80 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.4 Hz, H-6'b), 3.68 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.2 Hz, H-6'a), 3.21~3.50 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 154.5 (C-2, 6), 136.0 (C-1), 135.4 (C-4), 131.4 (C-7), 130.2 (C-8), 105.6 (C-1'), 105.5 (C-3, 5), 78.5 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.9 (C-2'), 71.5 (C-4'), 63.7 (C-9), 62.7 (C-6'), 57.2 (2×OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故

鉴定化合物 **7** 为丁香苷。

化合物 **8**: 黄色油状物。ESI-MS *m/z*: 387.18 [M+H]⁺, 409.16 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.86 (3H, m, H-2, 7, 8), 4.42 (1H, m, H-9), 4.34 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 3.85 (1H, dd, *J* = 11.7, 1.9 Hz, H-6'a), 3.62 (1H, dd, *J* = 11.7, 5.5 Hz, H-6'b), 3.23~3.35 (3H, m, H-3'~5'), 3.17 (1H, m, H-2'), 2.52 (1H, d, *J* = 17.0 Hz, H-6b), 2.15 (1H, d, *J* = 16.9 Hz, H-6a), 1.92 (3H, s, H-13), 1.29 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-10), 1.04 (6H, d, *J* = 3.7 Hz, H-11, 12); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 201.3 (C-1), 167.4 (C-3), 135.4 (C-8), 131.7 (C-7), 127.3 (C-2), 102.9 (C-1'), 80.2 (C-4), 78.3 (C-5'), 78.2 (C-3'), 77.4 (C-9), 75.4 (C-4'), 71.8 (C-2'), 63.0 (C-6'), 50.8 (C-6), 42.6 (C-5), 24.8 (C-12), 23.6 (C-11), 21.3 (C-10), 19.7 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为 4-羟基-4-[3'-(β-D-葡萄糖基)亚丁基]-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-醇。

化合物 **9**: 黄色油状物。ESI-MS *m/z*: 409.16 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.89 (1H, s, H-8), 4.52 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 4.32 (1H, m, H-3), 2.20 (3H, s, H-10), 1.47 (3H, s, H-12), 1.38 (3H, s, H-13), 1.16 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 213.1 (C-7), 200.9 (C-9), 119.2 (C-6), 101.5 (C-8), 98.8 (C-1'), 78.9 (C-5), 78.7 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.4 (C-2'), 71.8 (C-4'), 63.9 (C-3), 63.0 (C-6'), 50.0 (C-2), 48.2 (C-4), 37.2 (C-1), 32.7 (C-11), 30.2 (C-13), 26.8 (C-10), 26.8 (C-12)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为柑橘苷 A。

化合物 **10**: 黄色油状物; [α]_D²⁰ -34.2° (c 0.1, MeOH)。ESI-MS *m/z*: 545.14 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.99 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2), 6.87 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.7 Hz, H-6), 6.78 (1H, s, H-2'), 6.76 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 6.73 (1H, s, H-6'), 5.60 (1H, d, *J* = 6.2 Hz, H-7), 4.35 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 4.21 (1H, dd, *J* = 9.7, 5.5 Hz, H-9a), 3.87 (1H, m, H-9b), 3.86 (3H, s, 3'-OMe), 3.82 (3H, s, 3-OMe), 3.75 (1H, t, *J* = 8.8 Hz, H-6''a), 3.65 (2H, m, H-8, 6''b), 3.57 (2H, t, *J* = 6.5 Hz, H-9'), 3.35 (1H, m, H-5''), 3.28 (2H, m, H-3'', 4''), 3.23 (1H, m, H-2''), 2.62 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-7'), 1.81 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 149.2 (C-3), 147.6 (C-4), 147.5 (C-4'), 145.4 (C-3'), 137.1 (C-1'), 134.9

(C-1), 129.8 (C-5'), 119.9 (C-6), 118.4 (C-2'), 116.2 (C-5), 114.3 (C-6'), 110.8 (C-2), 104.7 (C-1''), 89.1 (C-7), 78.4 (C-3''), 78.2 (C-5''), 75.3 (C-2''), 72.6 (C-9), 71.8 (C-4''), 63.0 (C-6''), 62.4 (C-9'), 56.9 (3'-OMe), 56.6 (3-OMe), 53.4 (C-8), 36.0 (C-8'), 33.0 (C-7'). 以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为 (7*S*,8*R*)-二氢去氢二松柏醇-9-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 621.13 $[M+H]^+$, 643.11 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.77 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.96 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.47 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.56 (1H, s, H-1'''), 5.53 (1H, br s, H-1''), 4.83 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4''), 4.21 (1H, br s, H-2''), 4.02 (1H, s, H-2'''), 3.84 (2H, m, H-3'', 5''), 3.60 (1H, m, H-3'''), 3.47 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4'''), 3.26 (1H, m, H-5''), 2.04 (3H, s, COCH₃), 1.27 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'''), 0.79 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-6''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.8 (C-4), 172.5 (COCH₃-4''), 163.7 (C-7), 163.2 (C-5), 162.0 (C-4'), 160.1 (C-2), 158.3 (C-9), 136.0 (C-3), 132.2 (C-2', 6'), 122.5 (C-1'), 116.7 (C-3', 5'), 107.7 (C-1''), 102.7 (C-10), 100.8 (C-6), 100.0 (C-1'''), 95.8 (C-8), 75.0 (C-4''), 73.7 (C-4'''), 72.2 (C-5'''), 71.9 (C-2''), 71.8 (C-2'''), 71.5 (C-3'''), 70.2 (C-3''), 69.8 (C-5''), 21.1 (4'-COCH₃), 18.2 (C-6''), 17.7 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **11** 为山柰素-3-*O*-α-*L*-(4-*O*-乙酰基)鼠李糖基-7-*O*-α-*L*-鼠李糖苷。

化合物 **12**: 黄色针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 433.07 $[M+H]^+$, 455.05 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.47 (1H, s, 5-OH), 10.15 (1H, s, 4'-OH), 9.53 (1H, s, 3-OH), 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, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.42 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.54 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-1''), 1.13 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, rha-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.1 (C-4), 161.4 (C-7), 160.4 (C-5), 159.4 (C-4'), 155.8 (C-9), 147.5 (C-2), 136.1 (C-3), 129.7 (C-2', 6'), 121.6 (C-1'), 115.5 (C-3', 5'), 104.7 (C-10), 98.9 (C-6), 98.4 (C-1''), 94.4 (C-8), 71.6 (C-4''), 70.3 (C-3''), 70.1 (C-2''), 69.9 (C-5''), 18.0 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[21-22], 故鉴定化合物 **12** 为山柰酚-7-*O*-α-*L*-鼠李糖苷。

化合物 **13**: 黄色结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 433.08 $[M+H]^+$, 455.06 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.77 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.38 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1'''), 4.22 (1H, dd, $J = 3.4, 1.6$ Hz, H-2''), 3.71 (1H, dd, $J = 9.1, 3.4$ Hz, H-3''), 3.34 (2H, m, H-4'', 5''), 0.92 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-6''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.8 (C-4), 166.2 (C-7), 163.4 (C-5), 161.8 (C-4'), 159.4 (C-2), 158.7 (C-9), 136.4 (C-3), 132.0 (C-2', 6'), 122.8 (C-1'), 116.7 (C-3', 5'), 106.0 (C-10), 103.7 (C-1''), 100.0 (C-6), 94.9 (C-8), 73.3 (C-4''), 72.3 (C-3''), 72.2 (C-5''), 72.1 (C-2''), 17.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **13** 为山柰酚-3-*O*-α-*L*-鼠李糖苷。

化合物 **14**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 579.14 $[M+H]^+$, 601.12 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.81 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.74 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.48 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.56 (1H, s, H-1'''), 5.40 (1H, s, H-1''), 1.26 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'''), 0.94 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-6''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 180.0 (C-4), 163.7 (C-7), 163.2 (C-5), 161.9 (C-4'), 160.0 (C-2), 158.3 (C-9), 136.6 (C-3), 132.2 (C-2', 6'), 122.6 (C-1'), 116.7 (C-3', 5'), 107.7 (C-1''), 103.7 (C-10), 100.7 (C-6), 100.0 (C-1'''), 95.8 (C-8), 73.7 (C-4'''), 73.3 (C-4''), 72.3 (C-5'''), 72.3 (C-2''), 72.2 (C-3''), 72.1 (C-5''), 71.9 (C-2''), 71.5 (C-3'''), 18.2 (C-6'''), 17.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **14** 为山柰酚-3-*O*-α-*L*-鼠李糖基-7-*O*-α-*L*-鼠李糖苷。

化合物 **15**: 黄色针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 449.10 $[M+H]^+$, 471.08 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.05 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 5.24 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.6 (C-4), 167.0 (C-7), 163.2 (C-5), 161.7 (C-4'), 159.1 (C-2), 158.7 (C-9), 135.6 (C-3), 132.4 (C-2', 6'), 123.0 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 105.6 (C-10), 104.3 (C-1''), 100.3 (C-6), 95.1 (C-8), 78.6 (C-5''), 78.2 (C-3''), 75.9 (C-2''), 71.5 (C-4''), 62.8 (C-6'')。以上数据与文献报

道一致^[25], 故鉴定化合物 **15** 为山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 **16**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 271.04 $[M+H]^+$, 293.02 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 7.92 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.76 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.7 (C-4), 164.2 (C-7), 163.7 (C-2), 161.4 (C-4'), 161.2 (C-5), 157.3 (C-9), 128.4 (C-2', 6'), 121.2 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 103.7 (C-10), 102.8 (C-3), 98.9 (C-6), 94.0 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **16** 为芹菜素。

化合物 **17**: 白色油状物; $[\alpha]_D^{20}$ +101.5 (c 0.1, MeOH)。ESI-MS m/z : 197.11 $[M+H]^+$, 219.09 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.78 (1H, s, H-7), 4.11 (1H, m, H-3), 2.47 (1H, ddd, J = 11.7, 4.0, 2.2 Hz, H-4b), 2.01 (1H, ddd, J = 13.0, 4.3, 2.2 Hz, H-2b), 1.60 (3H, s, H-11), 1.42 (1H, t, J = 11.7 Hz, H-4a), 1.32 (3H, s, H-10), 1.29 (3H, s, H-9), 1.29 (1H, overlapped, H-2a); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 183.9 (C-6), 174.0 (C-8), 113.8 (C-7), 88.6 (C-5), 65.3 (C-3), 50.8 (C-2), 48.9 (C-4), 36.2 (C-1), 30.5 (C-10), 26.0 (C-11), 25.5 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **17** 为 (+)-异地茛菪内酯。

化合物 **18**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 267.05 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.04 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6), 5.94 (1H, d, J = 4.7 Hz, H-1'), 5.78 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 4.25 (1H, t, J = 5.0 Hz, H-3'), 4.21 (1H, t, J = 5.0 Hz, H-2'), 4.07 (1H, m, H-4'), 3.89 (1H, dd, J = 12.3, 2.7 Hz, H-5'b), 3.79 (1H, dd, J = 12.3, 3.2 Hz, H-5'a); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 166.3 (C-4), 152.5 (C-2), 142.8 (C-6), 102.8 (C-5), 90.7 (C-1'), 86.3 (C-4'), 75.7 (C-3'), 71.3 (C-2'), 62.3 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[28-29], 故鉴定化合物 **18** 为尿苷。

化合物 **19**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 268.09 $[M+H]^+$, 290.07 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.34 (1H, s, H-8), 8.13 (1H, s, H-2), 7.34 (2H, s, 6-NH₂), 5.87 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-1'), 5.43 (2H, m, 2', 5'-OH), 5.19 (1H, s, 3'-OH), 4.60 (1H, m, H-2'), 4.14 (1H, s, H-3'), 3.96 (1H, q, J = 3.4 Hz, H-4'), 3.67 (1H, dt, J = 12.1, 3.4 Hz, H-5'a), 3.55 (1H,

m, H-5'b); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.2 (C-6), 152.4 (C-2), 149.0 (C-4), 139.9 (C-8), 119.4 (C-5), 87.9 (C-1'), 85.9 (C-4'), 73.4 (C-2'), 70.7 (C-3'), 61.7 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[30], 故鉴定化合物 **19** 为腺苷。

化合物 **20**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 487.12 $[M+H]^+$, 509.10 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.86 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 7.35 (1H, s, H-8), 7.04 (1H, s, H-5), 6.31 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 4.90 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 4.73 (1H, brs, H-1''), 1.26 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 164.5 (C-2), 150.9 (C-7), 149.5 (C-9), 146.2 (C-6), 146.0 (C-4), 115.5 (C-10), 114.6 (C-3), 114.0 (C-5), 105.8 (C-8), 103.5 (C-1'), 102.1 (C-1''), 77.9 (C-3'), 77.5 (C-5'), 74.9 (C-2'), 73.8 (C-4''), 72.6 (C-3''), 72.2 (C-2''), 72.1 (C-4'), 70.0 (C-5''), 68.0 (C-6'), 18.2 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[31-32], 故鉴定化合物 **20** 为 6-羟基-香豆素-7-O-α-L-鼠李糖基-(1→6)-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 **21**: 无定形粉末; $[\alpha]_D^{20}$ -19.2 (c 0.1, MeOH)。ESI-MS m/z : 545.20 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.14 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 7.03 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, J = 8.4, 1.6 Hz, H-6), 6.73 (1H, brs, H-6'), 6.71 (1H, br s, H-2'), 5.55 (1H, d, J = 5.8 Hz, H-7), 4.89 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1''), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃), 3.56 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-9'), 2.62 (2H, t, J = 7.7 Hz, H-7'), 1.81 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 151.1 (C-3), 147.7 (C-4), 147.6 (C-4'), 145.4 (C-3'), 138.5 (C-1), 137.2 (C-1'), 129.7 (C-5'), 119.5 (C-6), 118.2 (C-2'), 118.1 (C-5), 114.3 (C-6'), 111.3 (C-2), 102.9 (C-1''), 88.6 (C-7), 78.3 (C-3''), 78.0 (C-5''), 75.1 (C-2''), 71.5 (C-4''), 65.2 (C-9), 62.6 (C-6''), 62.4 (C-9'), 56.9 (OCH₃), 56.8 (OCH₃), 55.8 (C-8), 36.0 (C-8'), 33.0 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[33], 故鉴定化合物 **21** 为 (7S,8R)-二氢去氢二松柏醇-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 352.
- [2] 宋妍. 紫花地丁药理作用的研究现状 [J]. 中医临床研究, 2017, 9(12): 136-137.
- [3] Wang Y L, Zhang L, Li M Y, et al. Lignans, flavonoids

- and coumarins from *Viola philippica* and their α -glucosidase and HCV protease inhibitory activities [J]. *Nat Prod Res*, 2019, 33(11): 1550-1555.
- [4] Zhou H Y, Hong J L, Shu P, et al. A new dicoumarin and anticoagulant activity from *Viola yedoensis* Makino [J]. *Fitoterapia*, 2009, 80(5): 283-285.
- [5] Xie C, Veitch N C, Houghton P J, et al. Flavone C-glycosides from *Viola yedoensis* Makino [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(10): 1204-1207.
- [6] 黄霁秋, 杨敬芝, 薛清春, 等. 紫花地丁化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(9): 1114-1116.
- [7] Du D S, Cheng Z H, Chen D F. Anti-complement sesquiterpenes from *Viola yedoensis* [J]. *Fitoterapia*, 2015, 101: 73-79.
- [8] 肖永庆, 毕俊英, 刘晓宏, 等. 地丁化学成分的研究 [J]. 植物学报, 1987, 29(5): 532-536.
- [9] 徐金钟, 曾珊珊, 瞿海斌. 紫花地丁化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(9): 1423-1425.
- [10] Matsuda N, Kikuchi M. A coumarin glycoside from *Lonicera gracilipes* var. *glandulosa* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(3): 803-804.
- [11] Lee K Y, Lee H S, Kim J N. Synthesis of indoles and benzisoxazolines from baylis—Hillman adducts of 2-nitrobenzaldehydes [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2007, 28(2): 333-335.
- [12] Zeng Q, Ye J, Ren J, et al. Chemical constituents from *Aphanamixis grandifolia* [J]. *Chem Nat Compd*, 2013, 49(3): 486-492.
- [13] Wu S H, Luo X D, Ma Y B, et al. Two new germacranolides from *Magnolia grandiflora* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2001, 3(2): 95-102.
- [14] Ahmad V U, Yasmeen S, Ali Z, et al. Taraxacin, a new guaianolide from *Taraxacum wallichii* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(7): 1010-1011.
- [15] 邓可众, 熊英, 高文远. 半边莲的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1198-1201.
- [16] Kiem P V, Minn C V, Dat N T, et al. Two new phenylpropanoid glycosides from the stem bark of *Acanthopanax trifoliatum* [J]. *Arch Pharmacol Res*, 2003, 26(12): 1014-1017.
- [17] 孟江, 董晓萍, 周毅生, 等. 鲜鱼腥草酚类化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(10): 929-931.
- [18] 郭蓉, 王跃虎, 石亚娜, 等. 云南金钱槭茎化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(8): 1007-1013.
- [19] Su D M, Tang W Z, Hu Y C, et al. Lignan glycosides from *Neosalsomitra integrifoliola* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(5): 784-788.
- [20] 栾欣, 王皓, 温远影. 狗脊化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2002, 10(4): 361-365.
- [21] Lee M W, Lee Y A, Park H M, et al. Antioxidative phenolic compounds from the roots of *Rhodiola sachalinensis* A. Bor [J]. *Arch Pharm Res*, 2000, 23(5): 455-458.
- [22] 杨秀伟, 张建业, 钱忠明. 罗汉果中新的天然皂苷 [J]. 中草药, 2008, 39(6): 810-814.
- [23] 谭俊杰, 蒋山好, 朱大元. 天山棱子芹化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 267-271.
- [24] 袁琳, 黄文忠, 梁德强, 等. 合柄铁线莲中黄酮苷类化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2015, 50(6): 497-501.
- [25] 冯卫生, 郝志友, 郑晓珂, 等. 哥兰叶化学成分的研究 [J]. 药学学报, 2007, 42(6): 625-630.
- [26] 白丽明, 高鸿悦, 马玉坤, 等. 鼠曲草化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2016, 47(4): 549-553.
- [27] 霍立娜, 王威, 刘洋, 等. 紫苏叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(1): 26-31.
- [28] 胡小燕, 窦德强, 裴玉萍, 等. 猫爪草中化学成分的研究 [J]. 中国药学: 英文版, 2006, 15(2): 127-129.
- [29] Ma Y T, Qiao L R, Shi W Q, et al. Metabolites produced by an endophyte *Alternaria alternata* isolated from *Maytenus hookeri* [J]. *Chem Nat Compd*, 2010, 46(3): 504-506.
- [30] 吴斌, 林文辉. 昙花化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2010, 45(7): 496-499.
- [31] Sarker S D, Waterman P G, Armstrong J A. Coumarin glycosides from two species of *Eriostemon* [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(7): 1109-1115.
- [32] 柳航, 胡巍, 方芸. 紫花地丁乙酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 安徽医药, 2015, 19(6): 1068-1071.
- [33] Matsuda N, Sato H, Yaoita Y, et al. Studies on the constituents of *Viburnum* species. part XIII. isolation and absolute structures of the neolignan glycosides with the enantiometric aglycones from the leaves of *Viburnum awabuki* K. KOCH [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(5): 1122-1123.

[责任编辑 王文倩]