

广藿香中非挥发性化学成分研究

陈嘉颖¹, 马钢华^{1#}, 钱 菲², 孙礼芹^{1,2}, 李光霞^{1,2}, 张刘强^{1*}, 李医明^{1*}

1. 上海中医药大学中药学院, 上海 201203

2. 上海中医药大学交叉科学研究院, 上海 201203

摘要: 目的 对刺蕊草属植物广藿香 *Pogostemon cablin* 中的非挥发性化学成分进行研究。方法 采用硅胶、DM130 大孔树脂、ODS、Sephadex LH-20、TLC、半制备 HPLC 等多种色谱技术对其化学成分进行分离纯化, 依据理化性质、MS、1D NMR 和 2D NMR 等波谱数据鉴定化合物结构。结果 从广藿香 95%乙醇提取物中共分离得到 25 个化合物, 分别鉴定为 2 α ,3 β ,19 α ,23 α ,30 β -五羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (1)、2 α ,3 β ,19 α ,23 α ,29 α -五羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (2)、齐墩果酸 (3)、无羁萜酮 (4)、 β -谷甾醇 (5)、豆甾醇 (6)、豆甾-4-烯-3,6-二酮 (7)、6-羟基豆甾-4-烯-3-酮 (8)、6-羟基豆甾-4,22-二烯-3-酮 (9)、5-羟基-7,3',4'-三甲氧基-二氢黄酮 (10)、5,4'-二羟基-7,3'-二甲氧基-二氢黄酮 (11)、5-羟基-7,4'-二甲氧基-二氢黄酮 (12)、圣草酚 (13)、3,3',4',7-四甲氧基-5-羟基黄酮 (14)、3,5,3',4'-四羟基-7-甲氧基黄酮 (15)、5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮 (16)、3,5-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (17)、木犀草素 (18)、3-甲氧基槲皮素 (19)、7,3',4'-三甲氧基槲皮素 (20)、10-二十碳烯酸 (21)、13-十八碳烯酸乙酯 (22)、二十二烷酸 (23)、天师酸 (24)、9(*S*),12(*S*),13(*S*)-三羟基十八烷-10(*E*),15(*Z*)-二烯酸 (25)。结论 化合物 1 和 2 为新的齐墩果烷型五环三萜化合物, 分别命名为 30 β -羟基阿江榄仁素和 29 α -羟基阿江榄仁素。化合物 1、2、7、8、19、24、25 为首次从刺蕊草属植物中分离得到。

关键词: 广藿香; 非挥发性成分; 甾体; 黄酮; 五环三萜; 30 β -羟基阿江榄仁素; 29 α -羟基阿江榄仁素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2021)05-1240-12

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.05.003

Non-volatile chemical constituents from *Pogostemon cablin*

CHEN Jia-ying¹, MA Gang-hua¹, QIAN Fei², SUN Li-qin^{1,2}, LI Guang-xia^{1,2}, ZHANG Liu-qiang¹, LI Yi-ming¹

1. School of Pharmacy, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

2. Institute of Interdisciplinary Integrative Medicine Research, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

Abstract: Objective To study the non-volatile chemical constituents from Guanghuoxiang (*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth). **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various chromatographic techniques such as silica gel, DM130 macroporous resin, ODS, Sephadex LH-20, TLC, semi-preparative HPLC and their structures were identified based on physicochemical properties, MS, 1D NMR and 2D NMR spectral data. **Results** Twenty-five compounds were isolated from the 95% ethanol extract of *P. cablin*, which were identified as 2 α ,3 β ,19 α ,23 α ,30 β -pentahydroxyolean-12-en-28 oic acid (1), 2 α ,3 β ,19 α ,23 α ,29 α -pentahydroxyolean-12-en-28 oic acid (2), oleanolic acid (3), friedelin (4), β -sitosterol (5), stigmasteryl (6), stigmast-4-ene-3,6-dione (7), 6-hydroxystigmast-4-en-3-one (8), 6-hydroxystigmast-4,22-dien-3-one (9), 5-hydroxy-7,3',4'-trimethoxyflavanone (10), 5,4'-dihydroxy-7,3'-dimethoxyflavanone (11), 5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavanone (12), eriodictyol (13), 3,3',4',7-tetramethoxy-5-hydroxyflavone (14), 3,5,3',4'-tetrahydroxy-7-methoxyflavone (15), 5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (16), 3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (17), luteolin (18), 3-*O*-methylquercetin (19), 7,3',4'-trimethylquercetin (20), 10-eicosenoic acid (21), 13-octadecenoic acid ethyl ester (22), behenic acid (23), tianshic acid (24), and 9(*S*),12(*S*),13(*S*)-trihydroxyoctadeca-10(*E*),15(*Z*)-dienoic acid (25). **Conclusion** Compounds 1 and 2 are new oleanane type pentacyclic triterpenes named

收稿日期: 2020-08-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81973458); 国家自然科学基金项目 (81673570); 上海科技创新行动计划 (18401931100)

作者简介: 陈嘉颖 (1996—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: 1518040039@qq.com

*通信作者: 李医明, 男, 教授, 博士生导师。Tel: (021)51322191 E-mail: ymliu@163.com

张刘强, 男, 讲师。Tel: (021)51322207 E-mail: 04100217@163.com

#并列第一作者: 马钢华 (1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: 2505042380@qq.com

30 β -hydroxyarjungenin and 29 α -hydroxyarjungenin respectively. Compounds **1–2**, **7–8**, **19**, and **24–25** are isolated from *Pogostemon* genus for the first time.

Key words: *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.; non-volatile chemical constituents; steroids; flavonoids; pentacyclic triterpenes; 30 β -hydroxyarjungenin; 29 α -hydroxyarjungenin

广藿香为唇形科刺蕊草属植物广藿香 *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth. 的干燥地上部分^[1], 是临床常用中药之一。植物原产于东南亚地区^[2], 宋代以后在我国岭南一带普遍种植^[3], 现主要分布于两广、台湾及福建等地。作为“十大广药”之一, 广藿香始载于东汉杨孚的《异物志》, 性辛温, 归脾、胃、肺经, 有芳香化浊、和中止呕、发表解暑的功效, 用于湿浊中阻、脘痞呕吐、暑湿表证等症^[4]。国内外学者的研究显示, 广藿香具有抗菌、抗病毒、调节胃肠功能、止咳止呕、镇痛、抗炎、抗过敏等一系列药理活性^[5]。目前国内外研究主要聚焦于广藿香精油部分, 即挥发性成分, 而对于广藿香非挥发性成分的研究不足。文献报道广藿香主要含有黄酮(苷)、苯乙醇苷、木脂素、三萜及甾体等非挥发性成分^[6]。为拓展和突破广藿香的传统药用价值, 完善广藿香的化学物质基础, 进一步寻找具有抗炎药理活性的天然产物, 本实验对广藿香非挥发性成分进行系统研究, 从广藿香 95%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位和剩余水层中分离纯化得到 25 个化合物(图 1), 其中 4 个五环三萜化合物: 2 α ,3 β ,19 α ,23 α ,30 β -五羟基齐墩果-12-烯-28-酸(2 α ,3 β ,19 α ,23 α ,30 β -pentahydroxyolean-12-en-28 oic acid, **1**)、2 α ,3 β ,19 α ,23 α ,29 α -五羟基齐墩果-12-烯-28-酸(2 α ,3 β ,19 α ,23 α ,29 α -pentahydroxyolean-12-en-28 oic acid, **2**)、齐墩果酸(oleanolic acid, **3**)、无羁萜酮(friedelin, **4**); 5 个甾体化合物: β -谷甾醇(β -sitosterol, **5**)、豆甾醇(stigmasterol, **6**)、豆甾-4-烯-3,6-二酮(stigmast-4-ene-3,6-dione, **7**)、6-羟基豆甾-4-烯-3-酮(6-hydroxystigmast-4-en-3-one, **8**)、6-羟基豆甾-4,22-二烯-3-酮(6-hydroxystigmasta-4,22-dien-3-one, **9**); 11 个黄酮化合物: 5-羟基-7,3',4'-三甲氧基-二氢黄酮(5-hydroxy-7,3',4'-trimethoxyflavanone, **10**)、5,4'-二羟基-7,3'-二甲氧基-二氢黄酮(5,4'-dihydroxy-7,3'-dimethoxyflavanone, **11**)、5-羟基-7,4'-二甲氧基-二氢黄酮(5-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavanone, **12**)、圣草酚(eriodictyol, **13**)、3,3',4',7-四甲氧基-5-羟基黄酮(3,3',4',7-tetramethoxy-5-hydroxyflavone, **14**)、3,5,3',4'-四羟

基-7-甲氧基黄酮(3,5,3',4'-tetrahydroxy-7-methoxyflavone, **15**)、5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮(5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone, **16**)、3,5-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮(3,5-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, **17**)、木犀草素(luteolin, **18**)、3-甲氧基槲皮素(3-O-methyl-quercetin, **19**)、7,3',4'-三甲氧基槲皮素(7,3',4'-tri-methylquercetin, **20**); 5 个脂肪族化合物: 10-二十碳烯酸(10-eicosenoic acid, **21**)、13-十八碳烯酸乙酯(13-octadecenoic acid ethyl ester, **22**)、二十二烷酸(behenic acid, **23**)、天师酸(tianshic acid, **24**)、9(S),12(S),13(S)-三羟基十八烷-10(E),15(Z)-二烯酸[9(S),12(S),13(S)-trihydroxyoctadeca-10(E),15(Z)-dienoic acid, **25**]。其中化合物 **1** 和 **2** 为新化合物, 分别命名为 30 β -羟基阿江榄仁素和 29 α -羟基阿江榄仁素。化合物 **1**、**2**、**7**、**8**、**19**、**24**、**25** 为首次从广藿香中分离得到。

1 仪器与材料

Autopol VI 旋光仪(美国 Rudolph 公司); Bruker AM-400, AV-600 核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Agilent 1260 半制备高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); Agilent 1260-DAD 高效液相色谱仪; Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Scientific 公司); Thermo-DFS(EI-MS, 美国 Thermo Scientific 公司); Agilent G6520 Q-TOF(HR-ESI-MS); LC-20ADXR 高效液相(日本 Shimadzu 公司), LC-Q FLEET 离子阱电喷雾质谱(美国 Thermo Scientific 公司); ALPHA 1-2LDplus 冷冻干燥机(德国 CHRIST 公司); XSE105 电子天平(瑞士 Mettler 公司); OSB-2100 旋转蒸发仪(日本 Eyela 公司); E20-02 旋转蒸发仪(德国 Heidoph 公司); CQ-1000 超声仪(上海生析超声仪器有限公司); Milli-Q 超纯水装置(美国 Millipore 公司); 冰箱(德国 Siemens 公司); ZF-20D 暗箱式紫外分析仪(上海宝山顾村电光仪器厂); SBS-100 数控计滴自动收集器(上海沪西分析仪器厂有限公司); 电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); Agilent Extend-C₁₈ 分析色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m, 美国 Agilent 公司), YMC-Pack ODS-A C₁₈ 半制备色谱柱(250 mm×

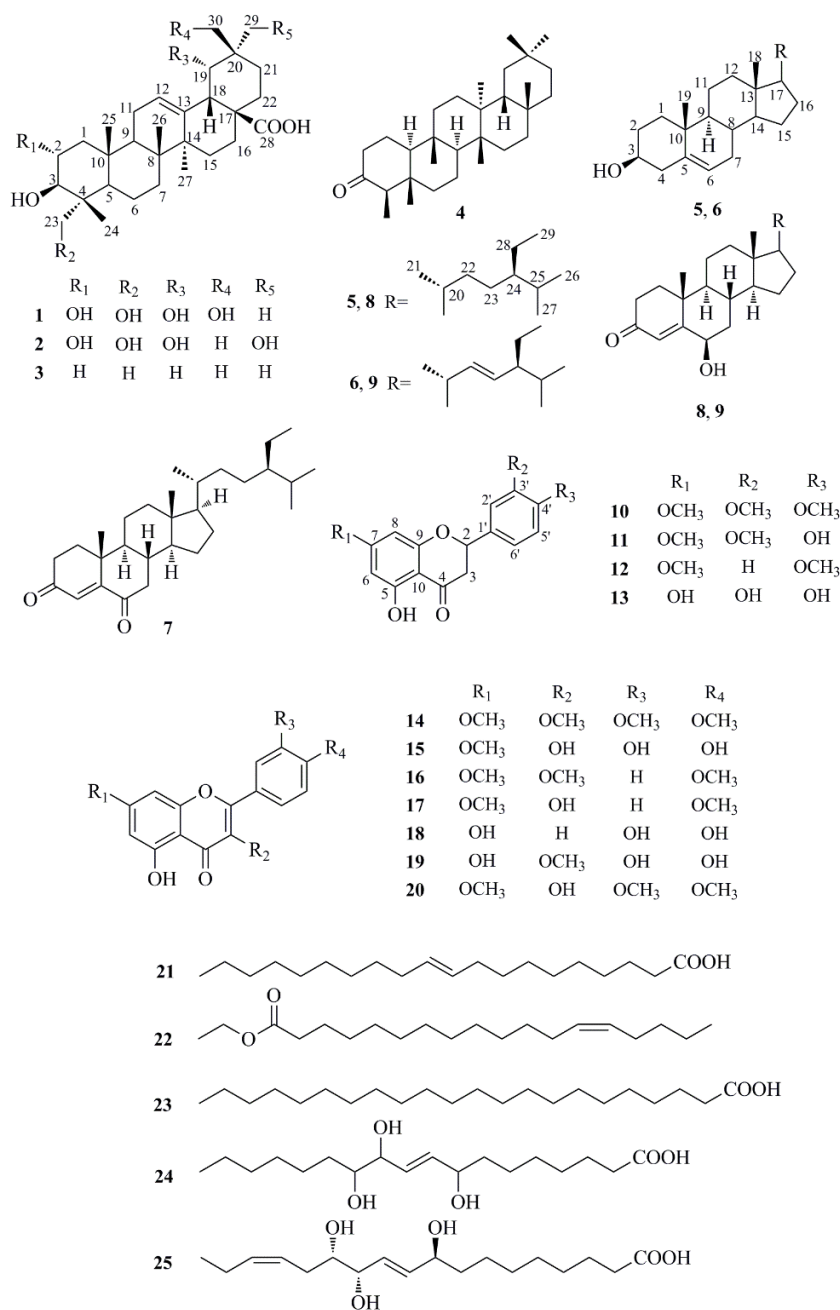


图 1 从广藿香中分离得到化合物 1~25 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1–25 isolated from *P. cablin*

10 mm, 5 μ m, 日本 YMC); HSGF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板, 厚制备板 (烟台汇友硅胶有限公司); DM130 大孔树脂 (国药集团化学试剂有限公司); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300、300~400 目, 上海泰坦科技股份有限公司); Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia 公司); MCI gel CHP-20P (日本 Mitsubishi 公司); ODS-AQ-HG (50 μ m) 反相硅胶 (日本 YMC 公司); 色谱级乙腈 (德国 Sigma-Aldrich 公司); 分析级乙醇、甲醇、醋酸乙酯、石油醚、二氯甲烷、

正己烷、丙酮 (国药集团化学试剂有限公司)。

药材购买于上海康桥中药饮片有限公司 (批号 GHX20171118), 产地为广东肇庆, 经上海中医药大学赵志礼教授鉴定为唇形科刺蕊草属植物广藿香 *P. cablin* (Blanco) Benth. 的干燥地上部分。样品 (GHX20171118) 存放于上海中医药大学中药学院中药化学教研室。

2 提取与分离

10 kg 广藿香药材加入 10 倍量 95%乙醇回流提

取 3 次, 每次 2.5 h, 合并提取液并滤过, 随后减压浓缩至无醇味。将浸膏分散在适量水中, 再用等比例的醋酸乙酯萃取 3 次, 浓缩得到醋酸乙酯部位 375 g 以及剩余水层部位 482 g。

醋酸乙酯部位 (375 g) 经过硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (1:0~0:1) 以及甲醇梯度洗脱, 通过薄层色谱 (TLC) 检测合并相同组分得到 16 个流分 F1~F16。F4 (74 g) 经过硅胶柱 (50 cm×9 cm) 以石油醚-醋酸乙酯体系 (200:1→1:2→0:1) 梯度洗脱得到 3 个部分 F4A~F4C。将 F4B 与 F4C 分别多次通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 分别得到 F4B1~2 和 F4C1~2, 经过 TLC 检测将 F4B1 与 F4C1 合并, F4B2 与 F4C2 合并分别得到 F4B-C1、F4B-C2。F4B-C1 经过硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯体系 (200:1→1:2→0:1) 洗脱得到 4 个部分 F4B-C1A~F4B-C1D 以及化合物 4 (10 mg); F4B-C2 同样通过硅胶柱以同样洗脱条件得到 4 个部分 F4B-C2A~F4B-C2D。将 F4B-C1A 和 F4B-C2A 两段合并得到 F4B-C1-2A, 通过 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (1:1~1:0) 梯度洗脱得到化合物 22 (35 mg) 和 23 (30 mg)。F5 (27.4 g) 通过凝胶柱色谱甲醇等度洗脱得到 3 个部分 F5A~F5C, 将 F5A (27 g) 通过硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (15:1~2:1) 梯度洗脱得到 5 个部分 F5A1~F5A5, F5A1 和 F5A3 段析出固体, 滤过后重结晶 (醋酸乙酯-少量甲醇), 得到化合物 12 (336 mg) 和 7 (6 mg)。F6 (3.8 g) 以石油醚-醋酸乙酯 (100:1~1:1) 梯度洗脱, 通过硅胶柱色谱得到 7 个部分 F6A~F6G, 其中 F6D 经过凝胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1)、ODS 柱色谱 (50%~100% 甲醇) 以及半制备 HPLC 色谱 [乙腈-水 (45:55), 体积流量 3 mL/min] 得到化合物 17 (32 mg)。F7~8 段观察到有片状固体析出, 滤过后重结晶 (醋酸乙酯-少量甲醇), 得到化合物 5、6 (45 mg)。将 F7 (3.4 g) 通过硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (50:1~1:2) 梯度洗脱得到 8 个部分 F7A~F7H, F7D 通过硅胶柱色谱 [石油醚-醋酸乙酯 (30:1~10:1)]、凝胶柱色谱 (甲醇) 得到化合物 16 (10 mg)。观察到 F9、F10、F12、F14 均有固体析出, 滤过后分别得到化合物 10 (505 mg)、14 (498 mg)、20 (435 mg)、15 (25 mg)。F11 (6.1 g) 通过硅胶柱色谱以正己烷-醋酸乙酯 (2:1→0:1→1:1) 梯度洗脱得到 4 个部分 F11A~

F11D, F11A 通过凝胶柱色谱纯化 [二氯甲烷-甲醇 1 (1:1)] 以及重结晶 (醋酸乙酯-少量甲醇) 得到化合物 11 (357 mg)。F11B 经过硅胶薄层制备板, 以石油醚-醋酸乙酯 (20:1) 展开 3 次, 刮下硅胶用醋酸乙酯洗脱, 再通过凝胶柱色谱 [二氯甲烷-甲醇 (1:1)] 纯化, 得到化合物 21 (15 mg)。F11D 经过 ODS 柱色谱 (50%~100% 甲醇梯度洗脱) 得到 7 个部分 F11D1~F11D7, F11D6 通过凝胶柱色谱 [二氯甲烷-甲醇 (1:1)] 和硅胶柱色谱 [石油醚-醋酸乙酯 (100:1~1:1)] 得到化合物 3 (5 mg); F11D7 通过凝胶柱色谱 [二氯甲烷-甲醇 (1:1)] 以及重结晶 (二氯甲烷-甲醇) 得到化合物 8、9 (共 25 mg)。F15 经过硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 200:1~1:1) 得到 7 个部分 F15A~F15G, F15D 通过 MCI 柱色谱, 以甲醇梯度洗脱 (15%~100%) 得到 8 个部分 F15D1~F15D8, F15D2 采用半制备 HPLC 色谱 [乙腈-水 (35:65), 体积流量 3 mL/min] 和凝胶柱色谱 (甲醇) 方法纯化得到化合物 13 (5 mg); F15D3 多次通过凝胶柱色谱 (甲醇) 分离得到化合物 18 (96 mg) 和 19 (7 mg)。

水层部位 (482 g) 经过 DM130 大孔树脂柱初步分离, 用 0~95% 乙醇梯度洗脱, 收集合并得到 6 个组分 F1~F6。其中 40% 洗脱段 (F3) 主点明显, 质量最大 (321 g), 经硅胶柱色谱 (83 cm×10 cm) 以石油醚-醋酸乙酯 (5:1~0:1) 和醋酸乙酯-甲醇体系 (1:0~0:1) 梯度洗脱, 经 TLC 检测合并流分得到组分 F3G1~F3G8。F3G3 (2.9 g) 经过 MCI 柱色谱, 以甲醇-水 (40:60~75:25) 梯度洗脱分成 11 个组分 F3G3A~F3G3K, F3G3I (116 mg) 通过 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (35:65~80:20) 洗脱得到化合物 25 (21 mg)。将 F3G4 (3.347 g) 经过 MCI 柱色谱, 甲醇-水 (20:80~100:0) 梯度洗脱得到 8 个组分 F3G4A~F3G4H。F3G4H (1.112 g) 经过 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (50:50~80:20) 梯度洗脱, 得到 9 个组分 F3G4H1~F4G4H9, 其中 F3G4H6 (112 mg) 反复通过硅胶柱, 以二氯甲烷-甲醇 (10:1~5:1) 洗脱得到化合物 24 (24 mg)。组分 F3G5 (43.4 g) 以甲醇-水 (30:70~80:20) 梯度洗脱, 经过 MCI 柱色谱分离得到 8 个组分 F3G5A~F3G5H。F3G5F (850 mg) 经过 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (10:90~60:40) 梯度洗脱分成 11 个组分 F3G5F1~F3G5F11, 其中 F3G5F7 (102 mg) 反复经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,

以甲醇-水 (40:60) 洗脱, 得到化合物 **1** (3.4 mg); 组分 F8 (98 mg) 反复经过硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 30:1~15:1) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 纯化得到化合物 **2** (2.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 浓硫酸-香兰素显灰蓝色。 $[\alpha]_D^{20} + 4.83^\circ$ (c 0.1, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 200。根据 ESI-MS m/z : 565 $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$, 521 $[\text{M}+\text{H}]^+$

推测化合物相对分子质量为 520, HR-ESI-MS m/z : 519.332 5 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (计算值 519.332 7) 确定化合物分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_7$, 不饱和度为 7。化合物的红外光谱提示结构中存在羟基 (3420 cm^{-1})、羧基 (2935 、 1399 cm^{-1})、烯键 (1647 cm^{-1})、烷基 (1455 cm^{-1})。化合物 **1** 的 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) 谱中 (表 1) 显示有 5 个甲基氢信号 δ_{H} 1.30, 1.03, 0.97, 0.81, 0.70 (各 3H, s), 4 个连氧亚甲基氢信号 δ_{H} 3.53 (1H, d, $J=$

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据

Table 1 $^1\text{H-}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compounds **1** (400/100 MHz, CD_3OD) and **2** (600/150 MHz, pyridine- d_5)

碳位	1		2	
	δ_{C} (type)	δ_{H}	δ_{C} (type)	δ_{H}
1	47.8 (t)	0.90 (t, $J=12.1$ Hz), 1.91 (dd, $J=4.4, 12.5$ Hz)	47.9 (t)	1.42 (m), 2.31 (dd, $J=4.3, 12.4$ Hz)
2	69.7 (d)	3.70 (td, $J=4.5, 11.3$ Hz)	69.3 (d)	4.28 (m)
3	78.3 (d)	3.36 (d, $J=10.0$ Hz)	78.7 (d)	4.24 ^a
4	44.1 (s)		44.1 (s)	
5	48.4 (d)	1.30 ^a	48.5 (d)	1.89 (d, $J=11.7$ Hz)
6	19.3 (t)	1.42 (dd, $J=2.6, 12.7$ Hz), 1.46 ^a	19.1 (t)	1.50 (dt, $J=9.8, 12.2$ Hz), 1.76 ^a
7	33.5 (t)	1.30 ^a , 1.62 ^a	33.5 (t)	1.33 ^a , 1.71 ^a
8	40.7 (s)		40.4 (s)	
9	49.2 (d)	1.83 (t, $J=8.9$ Hz)	48.8 (d)	2.16 ^a
10	39.2 (s)		39.0 (s)	
11	24.9 (t)	1.99 (m)	24.7 (t)	2.11 (s)
12	124.5 (d)	5.35 (t, $J=3.1$ Hz)	124.1 (d)	5.58 (brs)
13	145.0 (s)		144.8 (s)	
14	42.9 (s)		42.7 (s)	
15	29.4 (t)	0.99 ^a , 1.68 ^a	29.4 (t)	1.24 ^a , 2.16 ^a
16	29.5 (t)	1.68 ^a , 2.17 (m)	29.1 (t)	2.16 ^a , 2.80 (t, $J=13.1$ Hz)
17	47.3 (s)		47.0 (s)	
18	45.5 (d)	3.01 (s)	45.0 (d)	3.63 (s)
19	78.9 (d)	3.44 ^a	80.5 (d)	4.07 (brs)
20	41.4 (s)		40.3 (s)	
21	26.6 (t)	1.18 (m), 1.51 (dd, $J=3.4, 13.3$ Hz)	25.6 (t)	1.33 ^a , 2.26 ^a
22	33.5 (t)	1.62 ^a , 1.74 (td, $J=3.8, 14.0$ Hz)	33.4 (t)	2.16 ^a , 2.26 ^a
23	66.4 (t)	3.27 (d, $J=11.1$ Hz), 3.50 (d, $J=11.1$ Hz)	66.9 (t)	3.75 (d, $J=10.5$ Hz), 4.22 ^a
24	13.8 (q)	0.70 (s)	14.7 (q)	1.09 (s)
25	17.4 (q)	1.03 (s)	17.7 (q)	1.12 (s)
26	18.0 (q)	0.81 (s)	18.0 (q)	1.11 (s)
27	24.8 (q)	1.30 (s)	24.9 (q)	1.59 (s)
28	184.0 (s)		181.3 (s)	
29	22.7 (q)	0.97 (s)	71.5 (t)	3.82 (d, $J=10.3$ Hz), 4.03 (d, $J=10.3$ Hz)
30	68.0 (t)	3.44 ^a , 3.53 (d, $J=11.1$ Hz)	21.1 (q)	1.27 (s)

^a 信号部分被遮挡

^aSignal partially obscured

11.1 Hz), 3.50 (1H, d, $J = 11.1$ Hz), 3.44 (1H, overlapped), 3.27 (d, $J = 11.1$ Hz)、3 个连氧次甲基氢信号 δ_{H} 3.70 (1H, td, $J = 4.5, 11.3$ Hz), 3.44 (1H, overlapped), 3.36 (1H, d, $J = 10.0$ Hz)、1 个烯氢信号 δ_{H} 5.35 (1H, t, $J = 3.1$ Hz)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) 显示该化合物有 30 个碳信号, 碳谱和 DEPT 表明其中包括 5 个甲基碳信号、10 个亚甲基碳信号、7 个次甲基碳信号、8 个季碳信号, 其中 δ_{C} 184.0 推测为羧基碳信号, δ_{C} 145.0, 124.5 为共轭双键碳信号, δ_{C} 68.0, 66.4 为连氧亚甲基碳信号, δ_{C} 78.9, 78.3, 69.7 为连氧次甲基碳信号。结合 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和 HSQC 谱图数据, 推测该化合物具有 Δ^{12} 齐墩果烷型五环三萜母核^[7], 结构与文献中的 arjungenin^[8]类似, 不同之处是化合物 **1** 的 C-30 有 1 个羟基取代。

结合 HMBC 谱和 ^1H - ^1H COSY 相关信号(图 2),

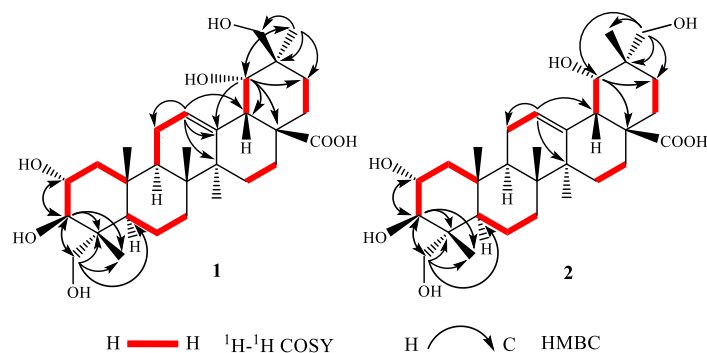


图 2 化合物 1 和 2 的关键 HMBC 和 ^1H - ^1H COSY 相关

Fig. 2 Key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlations of compounds 1 and 2

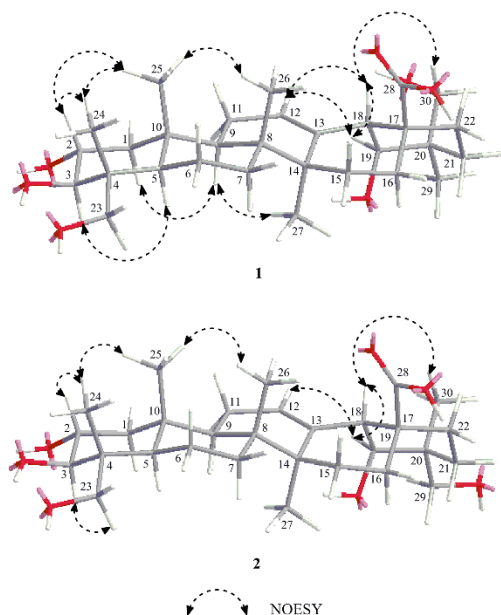


图 3 化合物 1 和 2 的关键 NOESY 相关

Fig. 3 Key NOESY correlations of compounds 1 and 2

推断 C-2、C-3、C-19、C-23、C-30 各连有 1 个羟基。羟基取代基位移效应表明 24-OH 取代后, C-23 的化学位移约为 22~24; 若为 23-OH 取代, C-24 的化学位移值约为 9~14^[9-10]; 又有相关文献综述表明^[8], 位于平伏键的羟基连接的碳原子 (C-23 或 C-29) 比位于直立键的羟基连接的碳原子 (C-24 或 C-30) 更少受到屏蔽效应影响, 造成 δ 值相对增大, 相关实验数据^[7,11]验证了这个规律。因此推断 δ_{C} 66.4 为 C-23 信号, δ_{C} 13.8 为 C-24 信号, δ_{C} 68.0 为 C-30 信号, δ_{C} 22.7 为 C-29 信号, 这一位置的确定可以通过 NOESY 谱证实。

在 NOESY 谱(图 3)中, 可见 H-2、H-24、H-25 相互有 NOE 相关; H-3 与 H-5、H-23b 有 NOE 相关, 由于齐墩果烷型五环三萜 A/B 环以反式连接, H-25 为 β 构型、H-5 为 α 构型, 则确定 2-OH 为 α

构型, 3-OH 为 β 构型, 23-OH 为 α 构型。从 NOESY 谱中可见 H-19、H-12、H-18 相互有 NOE 相关, 若 H-19 为 α 构型, 则 H-19 与 H-12 距离过远, 不会产生 NOE 信号, 因此 H-19 为 β 构型, 19-OH 为 α 构型, 而 H-18 同样为 β 构型。又通过 H-30b 与 H-18 的 NOE 相关信号可以证实 C-30 的羟甲基为 β 构型, C-29 的甲基为 α 构型。基于上述分析及 Sci-Finder 检索, 确定化合物 **1** 为新三萜类化合物, 相对构型为 $2\alpha, 3\beta, 19\alpha, 23\alpha, 30\beta$ -五羟基齐墩果-12-烯-28-酸, 命名为 30 β -羟基阿江榄仁素。

化合物 **2**: 白色粉末, 浓硫酸-香兰素显蓝紫色。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 19.67^\circ$ (c 0.1, MeOH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 200。根据 ESI-MS m/z 565 $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$, 521 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 推测化合物相对分子质量为 520, HR-ESI-MS m/z : 519.331 8 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (计算值 519.332 7) 确定化合物分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_7$, 不饱和度为 7。化合物的红外光谱提示结构中存在羟基 (3432 cm^{-1})、羧基 (2934

cm^{-1})、烯键 (1635 cm^{-1})、烷基 (2879 、 1454 、 1385 cm^{-1})。化合物 **2** 的 ^1H -NMR (600 MHz , $\text{pyridine-}d_5$) 谱中 (表 1) 显示有 5 个甲基氢信号 δ_{H} 1.59, 1.27, 1.12, 1.11, 1.09 (各 3H, s), 4 个连氧亚甲基氢信号 δ_{H} 4.22 (1H, overlapped)、4.03 (1H, d, $J = 10.3\text{ Hz}$)、3.82 (1H, d, $J = 10.3\text{ Hz}$)、3.75 (1H, d, $J = 10.5\text{ Hz}$), 3 个连氧次甲基信号 δ_{H} 4.28 (1H, m), 4.24 (1H, overlapped), 4.07 (1H, brs), 1 个烯氢信号 δ_{H} 5.58 (1H, brs)。 ^{13}C -NMR (150 MHz , $\text{pyridine-}d_5$) 显示该化合物有 30 个碳信号, 碳谱和 DEPT 表明其中有 5 个甲基碳信号、10 个亚甲基碳信号、7 个次甲基碳信号、8 个季碳信号, 其中 δ_{C} 181.3 为羧基碳信号, δ_{C} 144.8, 124.1 为共轭双键碳信号, δ_{C} 71.5, 66.9 为连氧亚甲基碳信号, δ_{C} 80.5, 78.7, 69.3 为连氧次甲基碳信号。

将化合物 **2** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与化合物 **1** 进行比较 (表 1), 发现两者在 A、B、C、D 环的 δ_{C} 数值大致相似, 主要区别在于 E 环 C-20 位的取代基, 根据上文的羟基取代基位移效应推测 C-29 连有羟基取代。结合 HMBC 和 ^1H - ^1H COSY 相关信号 (图 2), 确定化合物 **2** 的平面构型为 2,3,19,23,29-五羟基齐墩果-12-烯-28-酸。

化合物 **2** 的相对构型可以通过 NOESY 信号得以确定。NOESY 谱中 (图 3) H-24 与 H-2、H-25 有 NOE 相关, H-3 与 H-23a 相关, 推断 2-OH 为 α 构型, 3-OH 为 β 构型; 又根据 H-19 与 H-12、H-18 相关推断 19-OH 为 α 构型, H-18 为 β 构型。29- CH_2OH 的 α 构型可以通过 H-18 和 H-30 的 NOE 信号判断。基于上述分析及 Sci-Finder 检索, 确定化合物 **2** 为新三萜类化合物, 相对构型为 2 α ,3 β ,19 α ,23 α ,29 α -五羟基齐墩果-12-烯-28-酸, 命名为 29 α -羟基阿江榄仁素。

化合物 **3**: 白色粉末, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, 相对分子质量 456; ESI-MS m/z : 457 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 455 $[\text{M}-\text{H}]^-$; ^1H -NMR (600 MHz , CDCl_3) δ : 3.22 (1H, m, H-3 α), 5.28 (1H, t, $J = 3.5\text{ Hz}$, H-12), 2.82 (1H, dd, $J = 4.2, 13.7\text{ Hz}$, H-18 β), 0.98 (3H, s, H-23), 0.91 (3H, s, H-24), 0.77 (3H, s, H-25), 0.75 (3H, s, H-26), 1.13 (3H, s, H-27), 0.93 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (150 MHz , CDCl_3) δ : 38.5 (C-1), 27.3 (C-2), 79.2 (C-3), 38.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.4 (C-6), 32.6 (C-7), 39.4 (C-8), 47.8 (C-9), 37.2 (C-10), 23.1 (C-11), 122.8 (C-12), 143.7 (C-13), 41.8 (C-14), 27.8

(C-15), 23.5 (C-16), 46.0 (C-17), 41.1 (C-18), 46.7 (C-19), 30.8 (C-20), 33.9 (C-21), 32.8 (C-22), 28.2 (C-23), 15.5 (C-24), 15.7 (C-25), 17.3 (C-26), 26.1 (C-27), 183.1 (C-28), 23.7 (C-29), 33.2 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[12-13], 故鉴定化合物 **3** 为齐墩果酸。

化合物 **4**: 白色粉末, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, 相对分子质量 426; EI-MS m/z : 426 $[\text{M}]^+$; ^1H -NMR (400 MHz , CDCl_3) δ : 0.88 (3H, d, $J = 6.9\text{ Hz}$, H-23), 0.72 (3H, s, H-24), 0.87 (3H, s, H-25), 1.01 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-27), 1.18 (3H, s, H-28), 1.00 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz , CDCl_3) δ : 22.4 (C-1), 41.7 (C-2), 213.5 (C-3), 58.4 (C-4), 42.3 (C-5), 41.4 (C-6), 18.4 (C-7), 53.2 (C-8), 37.6 (C-9), 59.6 (C-10), 35.8 (C-11), 30.6 (C-12), 39.8 (C-13), 38.4 (C-14), 32.9 (C-15), 36.1 (C-16), 30.1 (C-17), 42.9 (C-18), 35.5 (C-19), 28.3 (C-20), 32.6 (C-21), 39.4 (C-22), 7.0 (C-23), 14.8 (C-24), 18.1 (C-25), 20.4 (C-26), 18.8 (C-27), 32.2 (C-28), 31.9 (C-29), 35.2 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **4** 为无羁萜酮。

化合物 **5**、**6**: 混合物, 透明层状晶体 (醋酸乙酯-甲醇), 分子式分别为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ 和 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$, 相对分子质量为 414 和 412。EI-MS 显示出 m/z : 414 $[\text{M}]^+$, 65) 和 412 $[\text{M}]^+$, 47) 两个分子离子峰, 而 m/z : 396 (58), 369 (17), 351 (20), 329 (24), 300 (13), 273 (28), 255 (95), 231 (28), 213 (80), 159 (83), 145 (99), 105 (89), 81 (100), 69 (71), 55 (93) 等关键碎片离子峰为甾醇的特征信号, 表明这是豆甾醇和 β -谷甾醇的混合物; ^1H -NMR (400 MHz , CDCl_3) δ : 5.01 (1H, dd, $J = 8.4, 15.2\text{ Hz}$), 5.15 (1H, dd, $J = 8.4, 15.2\text{ Hz}$) 分别为豆甾醇的 H-23 和 H-22 关键信号, 5.35 (2H, d, $J = 5.2\text{ Hz}$) 为 β -谷甾醇和豆甾醇的 H-6 信号; ^{13}C -NMR (100 MHz , CDCl_3) β -谷甾醇 δ : 37.4 (C-1), 32.0 (C-2), 72.0 (C-3), 42.4 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 31.8 (C-7), 32.0 (C-8), 50.3 (C-9), 36.3 (C-10), 20.0 (C-11), 39.8 (C-12), 42.4 (C-13), 56.9 (C-14), 24.5 (C-15), 28.4 (C-16), 56.1 (C-17), 12.0 (C-18), 19.2 (C-19), 40.7 (C-20), 18.9 (C-21), 34.1 (C-22), 26.2 (C-23), 46.0 (C-24), 29.3 (C-25), 19.6 (C-26), 19.1 (C-27), 23.2 (C-28), 12.2 (C-29); 豆甾醇 δ : 37.4 (C-1), 32.0 (C-2), 72.0 (C-3), 42.4 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 31.8 (C-7), 32.0 (C-8), 50.3 (C-9),

36.7 (C-10), 20.0 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 57.0 (C-14), 24.5 (C-15), 29.1 (C-16), 56.2 (C-17), 12.1 (C-18), 19.2 (C-19), 40.7 (C-20), 21.2 (C-21), 138.5 (C-22), 129.4 (C-23), 51.4 (C-24), 29.3 (C-25), 21.4 (C-26), 19.1 (C-27), 25.6 (C-28), 12.2 (C-29)。通过对照质谱特征离子峰和碳氢谱数据^[15-16], 鉴定化合物 **5**、**6** 分别为 β -谷甾醇和豆甾醇。

化合物 **7**: 白色固体, 分子式 $C_{29}H_{46}O_2$, 相对分子质量 426; EI-MS m/z : 426 ($[M]^+$, 82), 412 (54), 398 (58), 137 (100); 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.10 (4H, m, H-1eq, 7 β , 12eq, 16ax), 1.89 (3H, m, H-1ax, 8, 16 β), 2.54 (1H, m, H-2eq), 2.46 (1H, m, H-2ax), 6.17 (1H, s, H-4), 2.68 (1H, dd, J = 15.9, 4.0 Hz, H-7 α), 1.49 (1H, m, H-11ax), 1.63 (1H, m, H-11eq), 1.56 (1H, m, H-15), 0.72 (3H, s, H-18), 1.16 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 1.67 (1H, m, H-25), 0.79 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-26), 0.82 (3H, d, J = 7.1 Hz, H-27), 0.85 (3H, t, J = 7.3 Hz, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 35.7 (C-1), 34.1 (C-2), 199.7 (C-3), 125.6 (C-4), 161.2 (C-5), 202.5 (C-6), 47.0 (C-7), 34.4 (C-8), 51.1 (C-9), 40.0 (C-10), 21.0 (C-11), 39.3 (C-12), 42.7 (C-13), 56.7 (C-14), 24.1 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 12.0 (C-18), 17.7 (C-19), 36.2 (C-20), 18.9 (C-21), 34.0 (C-22), 26.2 (C-23), 45.9 (C-24), 29.3 (C-25), 19.2 (C-26), 20.0 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[17-18], 故鉴定化合物 **7** 为豆甾-4-烯-3,6-二酮。

化合物 **8**、**9**: 混合物, 透明层状晶体 (二氯甲烷-甲醇体系), 分子式分别为 $C_{29}H_{48}O_2$ 和 $C_{29}H_{46}O_2$, 相对分子质量为 428 和 426。EI-MS 显示出 m/z 428 ($[M]^+$, 88) 和 426 ($[M]^+$, 10) 2 个分子离子峰, 而 m/z : 413 (31), 383 (10), 365 (15), 315 (7), 313 (17), 299 (11), 287 (24), 285 (18), 269 (13), 245 (61), 231 (21), 173 (37), 152 (49), 137 (41), 107 (50), 81 (79), 69 (66), 55 (100) 等关键碎片离子峰表明这是 6-羟基豆甾-4-烯-3-酮和 6-羟基豆甾-4,22-二烯-3-酮的混合物; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.14 (1H, dd, J = 8.6, 15.2 Hz) 和 5.02 (1H, dd, J = 8.6, 15.2 Hz) 分别为 6-羟基豆甾-4,22-二烯-3-酮的 H-22 和 H-23 关键信号, 5.81 (1H, s) 和 4.35 (1H, s) 分别为 6-羟基豆甾-4-烯-3-酮的 H-4 和 H-6 关键信号。6-羟基豆甾-4-烯-3-酮: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.81

(1H, s, H-4), 4.35 (1H, s, H-6), 0.74 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, s, H-19), 1.40 (1H, m, H-20), 0.93 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 1.48 (1H, m, H-24), 1.70 (1H, m, H-25), 0.84 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-26), 0.87 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-27), 1.26 (1H, m, H-28a), 1.31 (1H, m, H-28b), 0.88 (3H, s, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.1 (C-1), 34.4 (C-2), 200.7 (C-3), 126.5 (C-4), 168.7 (C-5), 73.4 (C-6), 39.6 (C-7), 29.9 (C-8), 53.8 (C-9), 38.7 (C-10), 21.1 (C-11), 40.6 (C-12), 42.6 (C-13), 56.2 (C-14), 24.3 (C-15), 29.0 (C-16), 56.0 (C-17), 12.2 (C-18), 19.7 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 34.0 (C-22), 26.2 (C-23), 46.0 (C-24), 29.3 (C-25), 20.0 (C-26), 19.1 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29); 6-羟基豆甾-4,22-二烯-3-酮: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.76 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, s, H-19), 2.08 (1H, m, H-20), 1.08 (3H, s, H-21), 5.14 (1H, dd, J = 8.6, 15.2 Hz, H-22), 5.02 (1H, dd, J = 8.6, 15.2 Hz, H-23), 1.56 (1H, m, H-24), 1.60 (1H, m, H-25), 0.80 (3H, s, H-26), 0.85 (3H, s, H-27), 1.20 (1H, m, H-28a), 1.46 (1H, m, H-28b), 0.84 (3H, s, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.2 (C-1), 34.4 (C-2), 200.6 (C-3), 126.5 (C-4), 168.7 (C-5), 73.4 (C-6), 39.7 (C-7), 29.9 (C-8), 53.8 (C-9), 38.7 (C-10), 21.1 (C-11), 40.6 (C-12), 42.6 (C-13), 56.2 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.0 (C-17), 12.4 (C-18), 19.7 (C-19), 42.5 (C-20), 21.2 (C-21), 138.3 (C-22), 129.6 (C-23), 51.4 (C-24), 32.0 (C-25), 19.2 (C-26), 21.3 (C-27), 25.6 (C-28), 12.3 (C-29)。通过对照质谱特征离子峰和碳氢谱数据^[19], 鉴定化合物 **8**、**9** 分别为 6-羟基豆甾-4-烯-3-酮和 6-羟基豆甾-4,22-二烯-3-酮。

化合物 **10**: 无色针状结晶 (醋酸乙酯-甲醇), 分子式 $C_{18}H_{18}O_6$, 相对分子质量 330; ESI-MS m/z : 331 $[M+H]^+$, 329 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.37 (1H, dd, J = 3.5, 13.0 Hz, H-2), 3.11 (1H, dd, J = 12.5, 16.5 Hz, H-3ax), 2.80 (1H, dd, J = 3.5, 17.0 Hz, H-3eq), 12.03 (1H, s, 5-OH), 6.06 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.81 (3H, s, 7-OCH₃), 6.08 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 6.99 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 3.91 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.92 (3H, s, 4'-OCH₃), 6.90 (1H, dd, J = 1.5, 7.0 Hz, H-5'), 6.98 (1H, dd, J = 2.0, 5.8 Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 79.1 (C-2), 43.2 (C-3), 195.8 (C=O), 164.0 (C-5), 95.0 (C-6),

167.8 (C-7), 94.1 (C-8), 55.5 162.6 (C-9), 103.0 (C-10), 55.5 (7-OCH₃), 130.6 (C-1'), 111.0 (C-2'), 149.1 (C-3'), 149.4 (C-4'), 109.2 (C-5'), 118.7 (C-6'), 55.8 (3'-OCH₃), 55.8 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **10** 为 5-羟基-7,3',4'-三甲氧基-二氢黄酮。

化合物 **11**: 白色粉末, 分子式 C₁₇H₁₆O₆, 相对分子质量 316; ESI-MS m/z : 317 [M+H]⁺, 315 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.34 (1H, dd, J = 3.0, 13.1 Hz, H-2), 3.10 (1H, dd, J = 13.1, 17.1 Hz, H-3 α), 2.79 (1H, dd, J = 3.0, 17.1 Hz, H-3 β), 12.03 (1H, s, 5-OH), 6.08 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-6), 6.06 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 3.81 (3H, s, 7-OCH₃), 7.02–6.82 (3H, m, H-2', 5', 6'), 3.94 (3H, s, 3'-OCH₃), 5.70 (1H, s, 4'-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 79.5 (C-2), 43.6 (C-3), 196.1 (C-4), 164.3 (C-5), 95.3 (C-6), 168.1 (C-7), 94.4 (C-8), 163.0 (C-9), 103.3 (C-10), 56.2 (7-OCH₃), 130.4 (C-1'), 108.9 (C-2'), 146.9 (C-3'), 146.4 (C-4'), 114.7 (C-5'), 119.8 (C-6'), 55.9 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **11** 为 5,4'-二羟基-7,3'-二甲氧基-二氢黄酮。

化合物 **12**: 白色粉末, 分子式 C₁₇H₁₆O₅, 相对分子质量 300; ESI-MS m/z : 301 [M+H]⁺, 299 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.37 (1H, dd, J = 3.0, 13.0 Hz, H-2), 3.11 (1H, dd, J = 13.0, 17.2 Hz, H-3 α), 2.79 (1H, dd, J = 3.0, 17.2 Hz, H-3 β), 12.03 (1H, s, 5-OH), 6.04 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-6), 6.07 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 3.83 (3H, s, 7-OCH₃), 7.38 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 3.81 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 79.2 (C-2), 43.3 (C-3), 196.2 (C-4), 164.3 (C-5), 95.2 (C-6), 168.1 (C-7), 94.4 (C-8), 163.0 (C-9), 103.3 (C-10), 55.8 (7-OCH₃), 130.5 (C-1'), 127.9 (C-2', 6'), 114.4 (C-3', 5'), 160.2 (C-4'), 55.5 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **12** 为 5-羟基-7,4'-二甲氧基-二氢黄酮。

化合物 **13**: 黄色粉末, 分子式 C₁₅H₁₂O₆, 相对分子质量 288; ESI-MS m/z : 289 [M+H]⁺, 287 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.28 (1H, dd, J = 3.0, 12.7 Hz, H-2), 3.07 (1H, dd, J = 12.8, 17.1 Hz, H-3 α), 2.69 (1H, dd, J = 3.0, 17.1 Hz, H-3 β), 5.88 (2H, dd, J = 2.1, 8.2 Hz, H-6, 8), 6.91 (1H, s, H-2'), 6.79 (2H, s, H-5', 6'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD)

δ : 80.5 (C-2), 44.1 (C-3), 197.7 (C-4), 165.5 (C-5), 97.1 (C-6), 168.7 (C-7), 96.3 (C-8), 164.8 (C-9), 103.3 (C-10), 131.8 (C-1'), 114.7 (C-2'), 146.5 (C-3'), 146.9 (C-4'), 116.2 (C-5'), 119.2 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **13** 为圣草酚。

化合物 **14**: 淡黄色粉末, 分子式 C₁₉H₁₈O₇, 相对分子质量 358; ESI-MS m/z : 359 [M+H]⁺, 357 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 6.36 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 6.45 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 3.97 (3H, s, 3-OCH₃), 3.97 (3H, s, 7-OCH₃), 7.69 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.74 (1H, dd, J = 2.0, 8.5 Hz H-6'), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.88 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 155.9 (C-2), 139.0 (C-3), 178.8 (C-4), 162.1 (C-5), 97.8 (C-6), 165.5 (C-7), 92.2 (C-8), 156.8 (C-9), 106.1 (C-10), 60.2 (3-OCH₃), 55.8 (7-OCH₃), 123.0 (C-1'), 110.9 (C-2'), 148.8 (C-3'), 151.4 (C-4'), 111.4 (C-5'), 122.2 (C-6'), 56.1 (3'-OCH₃), 56.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **14** 为 3,3',4',7-四甲氧基-5-羟基黄酮。

化合物 **15**: 亮黄色粉末, 分子式 C₁₆H₁₂O₇, 相对分子质量 316; ESI-MS m/z : 317 [M+H]⁺, 315 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 6.35 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 6.71 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃), 7.73 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.57 (1H, dd, J = 2.2, 8.5 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 147.3 (C-2), 136.0 (C-3), 176.0 (C-4), 160.4 (C-5), 97.5 (C-6), 164.9 (C-7), 91.9 (C-8), 156.1 (C-9), 104.0 (C-10), 56.0 (7-OCH₃), 121.9 (C-1'), 115.6 (C-2'), 145.1 (C-3'), 147.8 (C-4'), 115.2 (C-5'), 120.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **15** 为 3,5,3',4'-四羟基-7-甲氧基黄酮。

化合物 **16**: 黄色粉末, 分子式 C₁₈H₁₆O₆, 相对分子质量 328; ESI-MS m/z : 329 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.66 (1H, s, 5-OH), 6.35 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 6.44 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃), 8.08 (2H, d, J = 9.1 Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d, J = 9.1 Hz, H-3', 5'), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 156.1 (C-2), 139.0 (C-3), 178.9 (C-4), 161.8 (C-5), 98.0 (C-6), 165.5 (C-7), 92.3 (C-8), 156.9 (C-9), 106.2

(C-10), 60.3 (3-OCH₃), 55.6 (7-OCH₃), 122.9 (C-1'), 130.3 (C-2', 6'), 114.2 (C-3', 5'), 162.1 (C-4'), 55.9 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定该化合物 **16** 为 5-羟基 3,7,4'-三甲氧基黄酮。

化合物 **17**: 黄色粉末, 分子式 C₁₇H₁₄O₆, 相对分子质量 314; ESI-MS m/z : 315 [M+H]⁺, 313 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.60 (1H, s, 3-OH), 11.74 (1H, s, 5-OH), 6.38 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.49 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 3.89 (3H, s, 7-OCH₃), 8.17 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 7.04 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 3.89 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 145.9 (C-2), 135.8 (C-3), 175.3 (C-4), 161.3 (C-5), 98.0 (C-6), 165.9 (C-7), 92.4 (C-8), 157.0 (C-9), 104.1 (C-10), 56.0 (7-OCH₃), 123.3 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 114.2 (C-3', 5'), 161.0 (C-4'), 55.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **17** 为 3,5-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。

化合物 **18**: 黄色粉末, 分子式 C₁₅H₁₀O₆, 相对分子质量 286; ESI-MS m/z : 287 [M+H]⁺, 285 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 7.42 (1H, dd, J = 2.2, 8.3 Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 6.67 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.2 (C-2), 102.9 (C-3), 181.7 (C-4), 157.3 (C-5), 98.8 (C-6), 163.9 (C-7), 93.9 (C-8), 161.5 (C-9), 103.7 (C-10), 121.5 (C-1'), 113.4 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.7 (C-4'), 116.0 (C-5'), 119.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[28-29], 故鉴定化合物 **18** 为 木犀草素。

化合物 **19**: 黄色粉末, 分子式 C₁₆H₁₂O₇, 相对分子质量 316; ESI-MS m/z : 317 [M+H]⁺, 315 [M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.70 (1H, s, 5-OH), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 3.77 (3H, s, 3-OCH₃), 7.54 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.44 (1H, dd, J = 2.2, 8.5 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 155.6 (C-2), 137.7 (C-3), 177.9 (C-4), 161.3 (C-5), 98.6 (C-6), 164.2 (C-7), 93.6 (C-8), 156.3 (C-9), 104.2 (C-10), 59.7 (3-OCH₃), 120.8 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.7 (C-4'), 115.4 (C-5'), 120.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[30], 故

鉴定化合物 **19** 为 3-甲氧基槲皮素。

化合物 **20**: 黄色针状结晶 (醋酸乙酯-甲醇), 分子式 C₁₈H₁₆O₇, 相对分子质量 344; ESI-MS m/z : 345 [M+H]⁺, 343 [M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.00 (1H, s, 3-OH), 12.64 (1H, s, 5-OH), 6.36 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.44 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃), 7.70 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.04 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.67 (1H, dd, J = 1.8, 8.4 Hz, H-6'), 3.98 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.88 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 156.0 (C-2), 138.9 (C-3), 178.8 (C-4), 162.1 (C-5), 97.9 (C-6), 165.5 (C-7), 92.3 (C-8), 156.8 (C-9), 106.1 (C-10), 60.3 (7-OCH₃), 122.8 (C-1'), 111.0 (C-2'), 146.4 (C-3'), 148.4 (C-4'), 114.7 (C-5'), 122.6 (C-6'), 55.9 (3'-OCH₃), 56.2 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[31], 故鉴定化合物 **20** 为 7,3',4'-三甲氧基槲皮素。

化合物 **21**: 白色粉末, 分子式 C₂₀H₃₈O₂, 相对分子质量 310; EI-MS m/z : 310 ([M]⁺, 15), 294 (11), 240 (10), 198 (21), 166 (20), 137 (25), 126 (27), 97 (33), 83 (35), 72 (87), 69 (44), 59 (100), 55 (50); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.22 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-2), 1.64 (2H, m, H-3), 1.26 (24H, m, H-4~8, H-13~18), 2.01 (4H, q, J = 6.4 Hz, H-9, 12), 5.36 (1H, m, H-10), 5.34 (1H, d, J = 4.7 Hz, H-11), 0.88 (3H, t, J = 6.9 Hz, H-19); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 175.6 (C-1), 36.1 (C-2), 25.7 (C-3), 29.7 (C-4), 29.7 (C-5), 29.6 (C-6), 29.5 (C-7), 29.5 (C-8), 29.4 (C-9), 130.1 (C-10), 130.0 (C-11), 27.4 (C-12), 29.8 (C-13), 29.8 (C-14), 29.8 (C-15), 29.9 (C-16), 29.9 (C-17), 32.1 (C-18), 22.8 (C-19), 14.3 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[32], 故鉴定化合物 **21** 为 10-二十碳烯酸。

化合物 **22**: 无色油状物, 分子式 C₂₀H₃₈O₂, 相对分子质量 310; EI-MS m/z : 310 ([M]⁺, 10), 298 (5), 265 (48), 264 (47), 255 (23), 241 (45), 222 (35), 171 (11), 157 (37), 143 (23), 129 (15), 115 (21), 101 (92), 88 (100), 83 (39), 69 (47), 55 (66); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.28 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-2), 2.00 (4H, m, H-12, 15), 5.34 (2H, m, H-13, 14), 1.25 (22H, m, H-3~11, 16, 17), 0.87 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-18), 4.12 (2H, q, J = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 1.61 (3H, m, OCH₂CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 174.1

(C-1), 34.5 (C-2), 22.8 (C-3), 27.4 (C-4), 29.9 (C-5), 29.8 (C-6), 29.7 (C-7), 29.5 (C-8), 29.3 (C-9), 29.2 (C-10), 29.3 (C-11), 27.3 (C-12), 130.1 (C-13), 129.9 (C-14), 25.1 (C-15), 32.1 (C-16), 16.0 (C-17), 14.3 (C-18) 60.3 (C-OCH₂CH₃), 14.4 (C-OCH₂CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[33], 故鉴定化合物 **22** 为 13-十八碳烯酸乙酯。

化合物 **23**: 白色粉末, 分子式 C₂₂H₄₄O₂, 相对分子质量 340; EI-MS *m/z*: 340 ([M]⁺, 48), 326 (10), 312 (32), 297 (30), 283 (25), 269 (29), 255 (23), 241 (32), 227 (28), 213 (27), 199 (21), 185 (44), 171 (30), 143 (15), 129 (75), 98 (27), 97 (55), 85 (57), 73 (100), 57 (89); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 2.34 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-2), 1.25 (36H, s, H-3~20), 1.63 (2H, m, H-21), 0.88 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H-22); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 179.7 (C=O), 34.1 (C-2), 24.8 (C-3), 29.2 (C-4, 19), 29.4 (C-5, 18), 29.5 (C-6, 17), 29.6 (C-7, 16), 29.7 (C-8, 15), 29.8 (C-9, 14), 29.8 (C-10, 13), 29.9 (C-11, 12), 32.1 (C-20), 22.8 (C-21), 14.3 (C-22)。以上数据与文献报道基本一致^[34], 故鉴定化合物 **23** 为二十二烷酸。

化合物 **24**: 白色粉末; 分子式 C₁₈H₃₄O₅; 相对分子质量 330; ESI-MS *m/z*: 348 [M+NH₄]⁺, 329 [M-H]⁻, 659 [2M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 2.28 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-2), 1.60 (2H, m, H-3), 1.34 (14H, m, H-4~6, H-14~17), 1.50 (4H, m, H-7, 13), 4.05 (1H, dd, *J* = 6.1, 12.2 Hz, H-8), 5.72 (1H, dd, *J* = 5.9, 15.6 Hz, H-9), 5.67 (1H, dd, *J* = 5.9, 15.6 Hz, H-10), 3.92 (1H, m, H-11), 3.41 (1H, m, H-12), 0.91 (3H, t, *J* = 6.8 Hz, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 177.8 (C-1), 35.0 (C-2), 26.1 (C-3), 30.2 (C-4), 30.4 (C-5), 26.5 (C-6), 38.3 (C-7), 73.1 (C-8), 131.1 (C-9), 136.5 (C-10), 76.5 (C-11), 75.8 (C-12), 33.5 (C-13), 26.6 (C-14), 30.6 (C-15), 33.1 (C-16), 23.7 (C-17), 14.4 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[35], 故鉴定化合物 **24** 为天师酸。

化合物 **25**: 淡黄色粉末; 分子式 C₁₈H₃₂O₅; 相对分子质量 328; ESI-MS *m/z*: 346 [M+NH₄]⁺, 327 [M-H]⁻, 655 [2M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 2.27 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-2), 1.56 (4H, m, H-3, 7), 1.36 (8H, m, H-4~6, 8), 4.05 (1H, dd, *J* = 6.3, 11.2 Hz, H-9), 5.72 (2H, m, H-10, 11), 3.96 (1H, t, *J* = 5.2 Hz, H-12), 3.45 (1H, ddd, *J* = 4.4, 5.4, 8.4

Hz, H-13), 2.12 (1H, m, H-14), 2.35 (1H, m, H-15), 5.46 (2H, m, H-15, 16), 2.07 (2H, m, H-17), 0.97 (3H, t, *J* = 7.5 Hz, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 178.0 (C-1), 35.1 (C-2), 26.1 (C-3), 30.6 (C-4), 30.4 (C-5), 30.2 (C-6), 26.5 (C-7), 38.3 (C-8), 73.0 (C-9), 136.5 (C-10), 131.1 (C-11), 75.8 (C-12), 75.9 (C-13), 31.5 (C-14), 126.4 (C-15), 134.4 (C-16), 21.7 (C-17), 14.6 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[36], 故鉴定化合物 **25** 为 9(*S*),12(*S*),13(*S*)-三羟基十八烷-10(*E*),15(*Z*)-二烯。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1977: 370-371.
- [2] Swamy M K, Sinniah U R. A comprehensive review on the phytochemical constituents and pharmacological activities of *Pogostemon cablin* Benth.: An aromatic medicinal plant of industrial importance [J]. *Molecules*, 2015, 20(5): 8521-8547.
- [3] 吴友根, 郭巧生, 郑焕强. 广藿香本草及引种历史考证的研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(20): 2114-2117.
- [4] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 46-47.
- [5] 马川, 彭成, 李馨蕊, 等. 广藿香化学成分及其药理活性研究进展 [J]. 成都中医药大学学报, 2020, 43(1): 72-80.
- [6] 李菲. 矩叶卫矛和广藿香化学成分及生物活性研究 [D]. 北京: 北京协和医学院, 2013.
- [7] Dou H, Zhou Y, Chen C X, *et al.* Chemical constituents of the aerial parts of *Schnabelia tetradonta* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(12): 1777-1781.
- [8] Mahato S B, Kundu A P. ¹³C NMR spectra of pentacyclic triterpenoids—a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [9] 梁啸, 宋少江, 代百东, 等. 丹参中的一个新三萜化合物 [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(5): 381-383.
- [10] 高东英, 张如意. 齐墩果烷型五环三萜皂甙元 ¹³C NMR 谱研究概况 [J]. 北京医科大学学报, 1993, 25(6): 463-464.
- [11] Vo T N, Nguyen P L, Tuong L T, *et al.* Lignans and triterpenes from the root of *Pseuderanthemum carruthersii* var. *atropurpureum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2012, 60(9): 1125-1133.
- [12] Carvalho L M, Seita J. A new oleanic acid derivative from *Securinega tinctoria* [J]. *Planta Med*, 1993, 59(4): 369-372.
- [13] 储春霞, 黄圣卓, 梅文莉, 等. 辣木茎木脂素类和萜类化学成分及其活性研究 [J]. 中草药, 2019, 50(21):

- 5198-5205.
- [14] Zhou W W, Guo S X. Components of the sclerotia of *Polyporus umbellatus* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(1): 124-125.
- [15] Chundattu S J, Agrawal V K, Ganesh N. Phytochemical investigation of *Calotropis procera* [J]. *Arab J Chem*, 2016, 9: S230-S234.
- [16] Sright J L C, McInnes A G, Shimizu S, et al. Identification of C-24 alkyl epimers of marine sterols by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Can J Chem*, 1978, 56(14): 1898-1903.
- [17] Shen C C, Syu W J, Li S Y, et al. Antimicrobial activities of naphthazarins from *Arnebina euchroma* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(12): 1857-1862.
- [18] Lee T H, Lee H K, Chiou J L, et al. Separation and determination of chemical constituents in the roots of *Rhus javanica* L. var. *roxburghiana* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2005, 52: 833-841.
- [19] Georges P, Sylvestre M, Ruegger H, et al. Ketosteroids and hydroxyketosteroids, minor metabolites of sugarcane wax [J]. *Steroids*, 2006, 71(8): 647-652.
- [20] 张广文, 马祥全, 苏镜娉, 等. 广藿香中的黄酮类化合物 [J]. *中草药*, 2001, 32(10): 870-874.
- [21] 温敏, 马云宝, 毛晓健, 等. 白刺花的花中化学成分研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2010, 45(19): 1451-1454.
- [22] Kim J, Park K S, Lee C, et al. Synthesis of a complete series of *O*-methyl analogues of naringenin and apigenin [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2007, 28(12): 2527-2530.
- [23] Zhou L G, Li D, Wang J G, et al. Antibacterial phenolic compounds from the spines of *Gleditsia sinensis* Lam [J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21(4): 283-291.
- [24] Nguyen T K, Nguyen K P, Kamounah F S, et al. NMR of a series of novel hydroxyflavothiones [J]. *Magn Reson Chem*, 2009, 47(12): 1043-1054.
- [25] Chen Y P, Liu L, Zhou Y H, et al. Chemical constituents from *Sappan lignum* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2008, 17(1): 82-86.
- [26] 朱云霞, 刘雯, 张继全, 等. 应用高速逆流色谱一次性分离白豆蔻中 5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮 [J]. *中成药*, 2011, 33(10): 1750-1754.
- [27] 张健, 郭庆海, 孔令义. 滑叶山姜的黄酮类成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2003, 28(1): 41-43.
- [28] 陈封政, 向清祥, 李书华. 孑遗植物桫欏叶化学成分的研究 [J]. *西北植物学报*, 2008, 28(6): 1246-1249.
- [29] He Q, Zhu E Y, Wang Z T, et al. Flavones isolated from *Codonopsis xundianensis* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2004, 13(3): 212-213.
- [30] 王晓炜, 毛羽, 范明, 等. 田基黄抗缺氧活性成分的分离鉴定与活性测定 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2009, 26(9): 701-703.
- [31] Chen B N, Yang G E, Li J K, et al. Cytotoxic constituents from *Viscum coloratum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(4): 547-549.
- [32] 肖燕, 周鹏军, 李小琴, 等. 水蓼地上部分的乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. *中药材*, 2018, 41(7): 1629-1632.
- [33] Singh B, Agrawal P K, Thakur R S. Long chain esters of *Aesculus indica* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(1): 180-183.
- [34] 郑宗平, 梁敬钰, 胡立宏. 柳杉茎皮化学成分研究 [J]. *中国天然药物*, 2004, 2(5): 272-275.
- [35] 陈雪松, 陈迪华, 斯建勇, 等. 天师栗化学成分的研究 [J]. *药学学报*, 2000, 35(3): 198-200.
- [36] Qiu Y K, Zhao Y Y, Dou D Q, et al. Two new α -pyrones and other components from the cladodes of *Opuntia dillenii* [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(6): 665-669.

[责任编辑 王文倩]