

洋金花叶中黄酮类和生物碱类化学成分研究

刘 艳¹, 荣晓惠¹, 谭金燕², 潘 娟¹, 管 伟¹, 匡海学¹, 杨炳友^{1*}

1. 黑龙江中医药大学, 教育部北药基础与应用研究重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040

2. 山西中医药大学, 山西 晋中 030619

摘要: 目的 研究洋金花 *Datura metel* 叶黄酮类和生物碱类化学成分和生物活性。方法 综合运用大孔吸附树脂、硅胶、ODS、HPLC 等液相色谱法和 MS、NMR 等波谱法以及理化性质对化合物进行分离、纯化和鉴定, 采用 MTT 法和 Griess 法研究其抗炎活性。结果 从洋金花叶 70%乙醇提取物中分离得到 39 个化合物, 分别鉴定为紫杉素 (1)、(+)-儿茶素 (2)、kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside (3)、紫云英苷 (4)、异槲皮苷 (5)、紫杉素-3-*O*- α -L-呋喃阿拉伯糖苷 (6)、(2*R*,3*R*)-(+)-glucodistylin (7)、(2*S*,3*S*)-(-)-glucodistylin (8)、quercetin-3-*O*- β -xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -glucopyranoside (9)、异鼠李素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-7-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (10)、芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (11)、香叶木素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (12)、木犀草素-7-*O*- β -D-(6"-乙酰基)-吡喃葡萄糖苷 (13)、plantagin (14)、木犀草素-7-*O*- β -D-龙胆二糖苷 (15)、7-*O*-primverosylformononetin (16)、isoetin-7-*O*- β -D-glucopyranosyl-2'-*O*- α -D-glucopyranoside (17)、银锻苷 (18)、2,3,6,7-tetrahydroxyxanthone (19)、1,2,6,7-tetrahydroxyxanthone (20)、*N*-反式-对-香豆酰基酪胺 (21)、*N*-反式-对-香豆酰基章鱼胺 (22)、eleutherazine B (23)、1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl- β -carboline-3-carboxylic acid (24)、naphthosoxazol A (25)、1-甲氧甲酰- β -咔巴林 (26)、1-benzyl-2,3,4,9-tetrahydro-1*H*-pyrido[3,4-*b*]indole-3-carboxylic acid (27)、(±)-1-phenyl-2-imido-1-propanol (28)、(1*S*,2*R*)-*N*-acetylphedrine (29)、(1*R*,2*S*)-*N*-acetylphedrine (30)、(1*S*,2*R*)-*N*-formylphedrine (31)、(1*R*,2*S*)-*N*-formylphedrine (32)、胸腺嘧啶 (33)、脱氧胸腺嘧啶核苷 (34)、2-氨基腺苷 (35)、3-吡啶甲醛 (36)、*L*-苯丙氨酸 (37)、bacilsubteramide A (38)、金色酰胺醇酯 (39)。生物活性测定结果表明, 化合物 3、5、8~11、13~15、17~18、21~27、35~36、39 对脂多糖诱导的 RAW264.7 细胞的一氧化氮释放展现出了不同程度的抑制作用。结论 化合物 6~10、13~17、19、20、23、24、27~32、35~36、38 首次从茄科植物中分离得到, 化合物 1~3、5、11~12、18、26、33、37 首次从曼陀罗属植物中分离得到。其中化合物 3、5、8~11、13~15、17、18、21~27、35、36、39 具有一定程度的抗炎活性。
关键词: 洋金花; 茄科; 黄酮; 生物碱; 抗炎; 异槲皮苷; 芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷; 银锻苷; 1-甲氧甲酰- β -咔巴林
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2021)14-4141-12
DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.14.004

Chemical constituents of flavonoids and alkaloids from leaves of *Datura metel*

LIU Yan¹, RONG Xiao-hui¹, TAN Jin-yan², PAN Juan¹, GUAN Wei¹, KUANG Hai-xue¹, YANG Bing-you¹

1. Key Laboratory of Basic and Applied Research of North Chinese Medicine, Ministry of Education, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China

2. Shanxi University of Chinese Medicine, Jinzhong 030619, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical structure and bioactivity of the flavonoids and alkaloids from leaves of *Datura metel*. **Methods** The compounds were isolated, purified and identified by various liquid chromatography methods (macroporous resin, silica gel, ODS, HPLC) and spectroscopic analysis (MS, NMR) as well as physicochemical properties. The anti-inflammatory activity of the compounds was investigated by MTT method and Griess method. **Results** Thirty-nine compounds were isolated from the 70% EtOH extract of the leaves of *D. metel* and identified as taxifolin (1), (+)-catechin (2), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside (3), astragalin (4), isoquercitrin (5), taxifolin-3-*O*- α -L-arabinofuranoside (6), (2*R*,3*R*)-(+)-glucodistylin (7),

收稿日期: 2021-01-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81773883, 81903781); 博士后科学基金资助项目 (2018M631978); 国家重点研发计划项目

(2018YFC1707100); 黑龙江省自然科学基金优秀青年项目 (YQ2019H029); 黑龙江中医药大学校基金资助项目 (2018pt01, 2018bs03)

作者简介: 刘 艳 (1987—), 女, 副教授, 主要研究方向为中药及复方的药效物质基础研究。E-mail: lifeliuyan@163.com

*通信作者: 杨炳友 (1970—), 博士, 教授, 主要研究方向为中药及复方的药效物质基础研究。Tel: (0451)82193007 E-mail: ybywater@163.com

(2*S*,3*S*)-(-)-glucodistylin (8), quercetin-3-*O*- β -xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -glucopyranoside (9), isorhamnetin-3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-7-*O*- α -*L*-rhamnopyranoside (10), apigenin-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside (11), diosmetin-7-*O*- β -*D*-glucoside (12), luteolin-7-*O*- β -*D*-(6''-acetyl)-glucopyranoside (13), plantagin (14), luteolin-7-*O*- β -*D*-gentiobioside (15) 7-*O*-primverosylformononetin (16), isoetin-7-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-2'-*O*- α -*D*-glucopyranoside (17), tiliroside (18), 2,3,6,7-tetrahydroxyxanthone (19), 1,2,6,7-tetrahydroxyxanthone (20), *N*-trans-*p*-coumaroyltyramine (21), *N*-trans-*p*-coumaroyloctopamine (22), eleutherazine B (23), 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl- β -carboline-3-carboxylic acid (24), naphthisoaxazol A (25), 1-carbomethoxy- β -carboline (26), 1-benzyl-2,3,4,9-tetrahydro-1*H*-pyrido[3,4-*b*]indole-3-carboxylic acid (27), ($\pm$)-1-phenyl-2-imido-1-propanol (28), (1*S*,2*R*)-*N*-acetyephedrine (29), (1*R*,2*S*)-*N*-acetyephedrine (30), (1*S*,2*R*)-*N*-formylephedrine (31), (1*R*,2*S*)-*N*-formylephedrine (32), thymine (33), thymidine (34), 2-amino adenosine (35), 1*H*-indole-3-carboxaldehyde (36), *L*-phenylalanine (37), bacilsubteramide A (38), aurantiamide acetate (39). And the results of bioassay showed that compounds 3, 5, 8—11, 13—15, 17, 18, 21—27, 35, 36, 39 exhibited different degrees of inhibitory effect against NO production in lipopolysaccharide-stimulated RAW264.7 cells. **Conclusion** Compounds 6—10, 13—17, 19, 20, 23, 24, 27—32, 35, 36, 38 are isolated from the Solanaceae for the first time, and compounds 1—3, 5, 11, 12, 18, 26, 33, 37 are isolated from the genus *Datura* for the first time. Compounds 3, 5, 8—11, 13—15, 17, 18, 21—27, 35, 36, 39 displayed some anti-inflammatory activity.

Key words: *Datura metel* L.; Solanaceae; flavonoids; alkaloids; anti-inflammation; isoquercitrin; apigenin-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside; tiliroside; 1-carbomethoxy- β -carboline

洋金花 *Datura metel* L. 为茄科曼陀罗属植物,《中国药典》2020 年版记载其入药部位为花,具有平喘止咳、镇痛解痉、麻醉的功效^[1]。洋金花的主要化学成分为醉茄内酯类、黄酮类和生物碱类,具有抗炎、抗瘙痒和细胞保护等广泛的生物活性,尤其在临床上对于治疗银屑病具有显著的疗效^[2-3]。然而,近年来,通过对洋金花叶的化学成分研究发现,洋金花叶中也存在具有抗炎、抗菌、抗氧化、免疫抑制等多种生物活性的醉茄内酯类、黄酮类和生物碱类成分^[4-5]。为进一步丰富洋金花叶的化学成分和生物活性,本研究继续对洋金花叶的黄酮类和生物碱类成分进行研究,共分离鉴定出 39 个单体化合物。包括 20 个黄酮类成分:紫杉叶素(taxifolin, 1)、(+)-儿茶素 [(+)-catechin, 2]、kaempferol-3-*O*- α -*L*-rhamnopyranoside (3)、紫云英苷(astragalin, 4)、异槲皮苷(isoquercitrin 5)、紫杉叶素-3-*O*- α -*L*-呋喃阿拉伯糖苷(taxifolin-3-*O*- α -*L*-arabinofuranoside, 6)、(2*R*,3*R*)-(+)-glucodistylin (7)、(2*S*,3*S*)-(-)-glucodistylin (8)、quercetin-3-*O*- β -xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -glucopyranoside (9)、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖-7-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷(isorhamnetin-3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-7-*O*- α -*L*-rhamnopyranoside, 10)、芹菜素-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(apigenin-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 11)、香叶木素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(diosmetin-7-*O*- β -*D*-glucoside, 12)、木犀草素-7-*O*- β -*D*-(6''-乙酰基)-吡喃葡萄糖苷[luteolin-7-*O*- β -*D*-(6''-acetyl)-glucopyranoside, 13]、plantagin (14)、木犀草素-7-*O*- β -*D*-龙胆二糖苷

(luteolin-7-*O*- β -*D*-gentiobioside, 15)、7-*O*-primverosylformononetin (16)、isoetin-7-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-2'-*O*- α -*D*-glucopyranoside (17)、银锻苷(tiliroside, 18)、2,3,6,7-tetrahydroxyxanthone (19)、1,2,6,7-tetrahydroxyxanthone (20); 19 个生物碱类: *N*-反式-对-香豆酰基酪胺(*N*-trans-*p*-coumaroyltyramine, 21)、*N*-反式-对-香豆酰基章鱼胺(*N*-trans-*p*-coumaroyloctopamine, 22)、eleutherazine B (23)、1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl- β -carboline-3-carboxylic acid (24)、naphthisoaxazol A (25)、1-甲氧甲酰- β -咔巴啉(1-carbomethoxy- β -carboline, 26)、1-benzyl-2,3,4,9-tetrahydro-1*H*-pyrido[3,4-*b*]indole-3-carboxylic acid (27)、($\pm$)-1-phenyl-2-imido-1-propanol (28)、(1*S*,2*R*)-*N*-acetyephedrine (29)、(1*R*,2*S*)-*N*-acetyephedrine (30)、(1*S*,2*R*)-*N*-formylephedrine (31)、(1*R*,2*S*)-*N*-formylephedrine (32)、胸腺嘧啶(thymine, 33)、脱氧胸腺嘧啶核苷(thymidine, 34)、2-氨基腺苷(2-amino adenosine, 35)、3-吡啶甲醛(1*H*-indole-3-carboxaldehyde, 36)、*L*-苯丙氨酸(*L*-phenylalanine, 37)、bacilsubteramide A (38)、金色酰胺醇酯(aurantiamide acetate, 39)。其中 12 个黄酮类化合物(6~10、13~17、19、20)和 11 个生物碱类化合物(23~24、27~32、35、36、38)为首次从茄科中分离得到, 7 个黄酮类化合物(1~3、5、11、12、18), 3 个生物碱类化合物(26、33、37)等首次从曼陀罗属中分离得到。且化合物 3、5、8~11、13~15、17、18、21~27、35、36、39 具有一定程度的抗炎活性。本研究充分利用了洋

金花叶资源,进一步阐明了洋金花叶的药效物质基础,为洋金花叶的深入研究提供了理论依据。

1 仪器与材料

Bruker-400/600 超导核磁共振光谱仪(瑞士 Bruker 公司);UHPLC-Orbitrap-MS 质谱系统(Thermo Fisher Scientific 公司);SunFire 分析型色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm)、SunFire 半制备型色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μm)、2695-2998-2414 分析高效液相色谱仪(美国 Waters 公司);Shimadzu CBM-20A 型半制备 HPLC(日本岛津公司);旋转蒸发仪(日本东京理化器械株式会社);Sepacore 型中压液相色谱仪(瑞士 Buchi 公司);Epoch 2 型酶标仪(美国伯腾仪器公司);恒温 CO₂ 培养箱(美国 Thermo Fisher 公司);高压蒸汽灭菌锅(上海博讯实业有限公司);倒置相差显微镜(日本 Olympus 公司)。

GF₂₅₄ 型薄层硅胶(烟台江友公司);柱色谱用硅胶(80~100、200~300 目,青岛海洋化工厂);柱色谱用 ODS(12 nm, s-50 μm, 日本 YMC 公司);色谱层析用分析纯化学试剂(天津试剂一厂);色谱用甲醇(德国 Merck 公司);RAW264.7 细胞系(武汉大学细胞保藏中心);FBS 胎牛血清(以色列 BI 公司);DMEM 培养基、96 孔板(美国 Corning 公司);青霉素-链霉素(双抗,上海碧云天公司);DMSO、LPS、MTT(美国 Sigma 公司);无水对氨基苯磺酸(天津市光复精细化工研究所);N-α-萘乙二胺(天津市傲然精细化工研究所)。

洋金花叶于 2017 年 9 月采收于黑龙江省哈尔滨市双城区,置于通风处阴干。经黑龙江中医药大学药学院药用植物教研室樊锐锋教授鉴定为茄科曼陀罗属植物白花曼陀罗 *D. metel* L. 的叶。原植物标本(20170901)保存于黑龙江中医药大学中药化学教研室。

2 提取与分离

将干燥的洋金花叶 20 kg,以 8 倍量的 70% 乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,滤过,合并乙醇液,减压回收,得洋金花叶 70%乙醇总提物 4.82 kg(出膏率 24.1%)。将洋金花叶 70%乙醇总提物经 HP-20 大孔吸附树脂,分别用水(2 BV)、30%乙醇(2 BV)、95%乙醇(4 BV)以 1 BV/h 体积流量进行柱色谱洗脱,收集相应的洗脱液并减压浓缩,得到水洗脱组分 930 g(19.3%)、30%乙醇洗脱组分 1.195 kg(24.8%)和 95%乙醇洗脱组分 1.894 kg(39.3%)。

称取 30%乙醇洗脱组分(400 g),经硅胶柱色

谱以二氯甲烷-甲醇(1:0→0:1)进行梯度洗脱,得到的洗脱液浓缩后经过反复薄层色谱分析鉴别后合并,最终得到 Fr. A~I 共 9 个流分。其中 Fr. B 经正相硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(1:0→0:1)进行梯度洗脱,TLC 反复鉴别并合并后,共得到 5 个流分 Fr. B1~B5,Fr. B3 经半制备型 HPLC[甲醇-水(55:45),5 mL/min]分离得到化合物 **33**(2.4 mg, $t_R=5.4$ min)、**38**(0.8 mg, $t_R=9.7$ min)、**37**(6.3 mg, $t_R=14.5$ min)。Fr. C 经正相硅胶柱色谱分离,TLC 反复鉴别并合并后,得到 Fr. C1~C4 共 4 个流分,Fr. C2 经半制备型 HPLC[甲醇-水(60:40),5 mL/min]分离得到化合物 **34**(1.3 mg, $t_R=9.1$ min)、**28**(2.3 mg, $t_R=18.0$ min),Fr. C3 经半制备型 HPLC[甲醇-水(55:45),5 mL/min]分离得到化合物 **39**(1.4 mg, $t_R=10.2$ min)。Fr. D 经正相硅胶柱色谱分离,TLC 反复鉴别并合并后,得到共 7 个流分 Fr. D1~D7,Fr. D3 经半制备型 HPLC[甲醇-水(55:45),5 mL/min]分离得到化合物 **17**(4.8 mg, $t_R=13.2$ min)、**15**(4.9 mg, $t_R=15.6$ min)、**18**(6.3 mg, $t_R=21.2$ min),Fr. D4 经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水(1:9→1:0)进行梯度洗脱,TLC 反复鉴别并合并后,得到共 5 个流分 Fr. D4-1~D4-5,其中 Fr. D4-2 经半制备型 HPLC[甲醇-水(55:45),5 mL/min]分离得到化合物 **29**(15.7 mg, $t_R=15.6$ min)、**30**(15.7 mg, $t_R=15.6$ min)、**26**(4.7 mg, $t_R=25.1$ min),Fr. D4-3 经半制备型 HPLC[甲醇-水(60:40),5 mL/min]分离得到化合物 **31**(3.3 mg, $t_R=17.0$ min)、**32**(3.3 mg, $t_R=17.0$ min)。Fr. E 经正相硅胶柱色谱分离,TLC 反复鉴别并合并后,共得到 5 个流分 Fr. E1~E5,Fr. E3 经半制备型 HPLC[甲醇-水(50:50),5 mL/min]分离得到化合物 **19**(1.7 mg, $t_R=16.8$ min),Fr. E4 经半制备型 HPLC[甲醇-水(55:45),5 mL/min]分离得到化合物 **20**(1.1 mg, $t_R=15.8$ min)、**14**(2.1 mg, $t_R=17.6$ min)、**27**(2.4 mg, $t_R=20.8$ min)。Fr. F 经正相硅胶柱色谱分离,TLC 反复鉴别并合并后,得到共 4 个流分 Fr. F1~F4,Fr. F2 经半制备型 HPLC[甲醇-水(55:45),5 mL/min]分离得到化合物 **12**(2.7 mg, $t_R=17.4$ min)、**16**(3.5 mg, $t_R=18.5$ min)。Fr. G 经正相硅胶柱色谱分离,TLC 反复鉴别并合并后,得到共 4 个流分 Fr. G1~G4,Fr. G2 经半制备型 HPLC[甲醇-水(55:45),5 mL/min]分离得到化合物 **5**(1.8 mg, $t_R=19.9$ min),Fr. G3 经 ODS

柱色谱分离,以甲醇-水(1:9→1:0)进行梯度洗脱,TLC 反复鉴别并合并后,共得到 4 个流分 Fr. G3-1~G3-4,其中,Fr. G3-3 经半制备型 HPLC [甲醇-水(58:42),5 mL/min]分离得到化合物 **10** (1.4 mg, t_R =9.8 min)、**4** (3.6 mg, t_R =18.9 min)、**13** (3.3 mg, t_R =21.2 min)。Fr. H 经正相硅胶柱色谱分离,TLC 反复鉴别并合并后,得到共 5 个流分 Fr. H1~H5,Fr. H2 经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水(1:9→1:0)进行梯度洗脱,TLC 反复鉴别并合并后,共得到 6 个流分 Fr. H2-1~H2-6,其中 Fr. H2-3 经半制备型 HPLC [甲醇-水(55:45),5 mL/min]分离得到化合物 **1** (3.9 mg, t_R =15.5 min)、**2** (8.1 mg, t_R =20.4 min)、**3** (14.4 mg, t_R =22.7 min),Fr. H2-4 经半制备型 HPLC [甲醇-水(55:45),5 mL/min]分离得到化合物 **7** (4.3 mg, t_R =14.1 min)、**6** (2.5 mg, t_R =17.2 min)、**8** (7.2 mg, t_R =20.8 min),Fr. H2-5 经半制备型 HPLC [甲醇-水(55:45),5 mL/min]分离得到化合物 **9** (3.4 mg, t_R =16.5 min)、**11** (1.4 mg, t_R =18.4 min)。

称取 95%乙醇洗脱组分(400 g),经硅胶柱色谱、用二氯甲烷-甲醇(100:1→0:1)进行梯度洗脱,得到的洗脱液浓缩后经过反复薄层色谱分析鉴别后合并,最终得到 6 个流分 Fr. A~F。Fr. C 经正相硅胶柱色谱分离,TLC 反复鉴别并合并后,得到 4 个流分 Fr. C1~C4,Fr. C3 经半制备型 HPLC [甲醇-水(60:40),5 mL/min]分离得到化合物 **23** (1.6 mg, t_R =14.0 min)、**22** (14.1 mg, t_R =16.0 min),Fr. C4 经半制备型 HPLC [甲醇-水(55:45),5 mL/min]分离得到化合物 **35** (3.7 mg, t_R =6.4 min)、**36** (1.4 mg, t_R =17.1 min)。Fr. D 经正相硅胶柱色谱分离,TLC 反复鉴别并合并后,得到 Fr. D1~D3 共 3 个流分,Fr. D2 经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水(1:9→1:0)进行梯度洗脱,并经 TLC 反复鉴别并合并后,共得到 7 个流分 Fr. D2-1~D2-7,其中 Fr. D2-4 经半制备型 HPLC [甲醇-水(55:45),5 mL/min]分离得到化合物 **25** (4.3 mg, t_R =11.0 min)、**24** (1.0 mg, t_R =13.6 min)、**21** (8.7 mg, t_R =20.4 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色无定形粉末(甲醇),分子式 $C_{15}H_{12}O_7$; HR-ESI-MS m/z : 327.047 2 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.98 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.87 (1H, dd, J = 8.1, 2.0 Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 5.94 (1H, d, J = 2.1 Hz,

H-8), 5.90 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 4.93 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-2), 4.52 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 198.4 (C-4), 168.7 (C-7), 165.3 (C-5), 164.5 (C-9), 147.2 (C-4'), 146.3 (C-3'), 129.9 (C-1'), 120.9 (C-6'), 116.1 (C-2'), 115.9 (C-5'), 101.8 (C-10), 97.3 (C-6), 96.3 (C-8), 85.1 (C-2), 73.7 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[6],故鉴定化合物 **1** 为紫杉叶素。

化合物 **2**: 黄色无定形粉末(甲醇),分子式 $C_{15}H_{14}O_6$; HR-ESI-MS m/z : 313.068 2 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.84 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 6.76 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.72 (1H, dd, J = 8.1, 1.9 Hz, H-6'), 5.93 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 5.86 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 4.57 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-2), 3.98 (1H, m, H-3), 2.85 (1H, dd, J = 16.1, 5.4 Hz, H-4a), 2.51 (1H, dd, J = 16.1, 8.2 Hz, H-4b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 157.8 (C-5), 157.6 (C-7), 156.9 (C-9), 146.2 (C-3', 4'), 132.2 (C-1'), 120.0 (C-6'), 116.1 (C-2'), 115.3 (C-5'), 100.8 (C-10), 96.3 (C-6), 95.5 (C-8), 82.8 (C-2), 68.8 (C-3), 28.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[7],故鉴定化合物 **2** 为(+)-儿茶素。

化合物 **3**: 黄色无定形粉末(甲醇),Molish 反应呈阳性,分子式 $C_{21}H_{20}O_{10}$; HR-ESI-MS m/z : 455.094 8 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.76 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, brs, H-8), 6.20 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6), 5.37 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-1''), 4.21 (1H, brs, H-2''), 3.70 (1H, dd, J = 9.0, 3.4 Hz, H-3''), 3.32 (2H, m, H-4'', 5''), 0.91 (3H, d, J = 5.6 Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.6 (C-4), 166.2 (C-7), 163.2 (C-5), 161.6 (C-4'), 159.3 (C-9), 158.6 (C-2), 136.2 (C-3), 131.9 (C-2', 6'), 122.6 (C-1'), 116.5 (C-3', 5'), 105.8 (C-10), 103.5 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.8 (C-8), 73.2 (C-4''), 72.1 (C-3''), 72.0 (C-5''), 71.9 (C-2''), 17.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[8],故鉴定化合物 **3** 为 kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside。

化合物 **4**: 黄色无定形粉末(甲醇),Molish 反应呈阳性,分子式 $C_{21}H_{20}O_{11}$; HR-ESI-MS m/z : 471.089 6 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.04 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, brs, H-8), 6.19 (1H, brs, H-6),

5.25 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.68 (1H, dd, $J = 11.8$, 2.0 Hz, H-6''a), 3.52 (1H, dd, $J = 11.8$, 5.4 Hz, H-6''b), 3.43 (2H, m, H-3'', 4''), 3.27 (1H, m, H-2''), 3.20 (1H, m, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.5 (C-4), 166.0 (C-7), 163.1 (C-5), 161.6 (C-4'), 159.1 (C-9), 158.5 (C-2), 135.5 (C-3), 132.3 (C-2', 6'), 122.8 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 105.8 (C-10), 104.1 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.8 (C-8), 78.4 (C-5''), 78.1 (C-3''), 75.8 (C-2''), 71.4 (C-4''), 62.7 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 4 为紫云英苷。

化合物 5: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$; HR-ESI-MS m/z : 487.084 7 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.70 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.58 (1H, d, $J = 8.6$, 2.2 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.25 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.71 (1H, dd, $J = 11.9$, 2.3 Hz, H-6''a), 3.57 (1H, dd, $J = 11.9$, 5.3 Hz, H-6''b), 3.47 (1H, m, H-2''), 3.42 (1H, m, H-3''), 3.34 (1H, m, H-4''), 3.21 (1H, m, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.5 (C-4), 166.1 (C-7), 163.1 (C-5), 159.0 (C-2), 158.5 (C-9), 149.9 (C-4'), 145.9 (C-3'), 135.6 (C-3), 123.2 (C-1'), 123.1 (C-6'), 117.6 (C-5'), 116.1 (C-2'), 105.7 (C-10), 104.3 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 78.4 (C-5''), 78.1 (C-3''), 75.7 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.6 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 5 为异槲皮苷。

化合物 6: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$; HR-ESI-MS m/z : 459.089 5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.01 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, dd, $J = 8.1$, 2.0 Hz, H-6'), 6.83 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 5.93 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.91 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.04 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-2), 4.89 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-3), 4.24 (1H, m, H-4''), 4.20 (1H, s, H-1''), 3.88 (1H, brs, H-2''), 3.78 (1H, brs, H-3''), 3.62 (2H, m, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 197.6 (C-4), 169.2 (C-7), 165.4 (C-5), 164.6 (C-9), 147.6 (C-4'), 146.6 (C-3'), 129.2 (C-1'), 120.8 (C-6'), 116.3 (C-5'), 115.7 (C-2'), 107.8 (C-1''), 102.2 (C-10), 97.4 (C-6), 96.5 (C-8), 88.9 (C-4''), 83.9 (C-2), 81.1 (C-2''), 79.2 (C-3''), 74.8 (C-3), 63.3 (C-5''). 以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 6 为紫杉素-3- O - α -L-

阿拉伯呋喃糖苷。

化合物 7: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$; HR-ESI-MS m/z : 489.100 2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.97 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.84 (1H, dd, $J = 8.2$, 2.0 Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 5.92 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.90 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.24 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-2), 4.94 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-3), 3.87 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 3.78 (1H, dd, $J = 12.0$, 2.2 Hz, H-6''b), 3.61 (1H, dd, $J = 12.0$, 5.9 Hz, H-6''a), 3.25 (2H, overlapped, H-2'', 4''), 3.13 (1H, t, $J = 9.1$ Hz, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 195.9 (C-4), 169.0 (C-7), 165.5 (C-5), 164.2 (C-9), 147.3 (C-3'), 146.4 (C-4'), 129.0 (C-1'), 121.1 (C-6'), 116.2 (C-5'), 115.9 (C-2'), 102.6 (C-1''), 102.5 (C-10), 97.3 (C-8), 96.3 (C-6), 83.6 (C-2), 78.2 (C-3''), 77.6 (C-5''), 77.2 (C-3), 74.6 (C-2''), 71.3 (C-4''), 62.6 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 7 为 (2*R*,3*R*)-(+)-glucodistylin。

化合物 8: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$; HR-ESI-MS m/z : 489.100 5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.96 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, dd, $J = 8.2$, 1.8 Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 5.90 (2H, m, H-6, 8), 5.26 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2), 4.86 (1H, overlapped, H-3), 4.68 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.81 (1H, m, H-6''a), 3.58 (1H, m, H-6''b), 3.20 (2H, m, H-4'', 5''), 3.14 (1H, t, $J = 8.1$ Hz, H-3'') 3.10 (1H, m, H-2''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 196.1 (C-4), 169.1 (C-7), 165.6 (C-5), 164.1 (C-9), 147.0 (C-3'), 146.0 (C-4'), 128.9 (C-1'), 121.1 (C-6'), 116.2 (C-5'), 116.0 (C-2'), 104.6 (C-1''), 102.3 (C-10), 97.3 (C-8), 96.3 (C-6), 83.4 (C-2), 78.0 (C-3''), 77.9 (C-5''), 77.7 (C-3), 75.4 (C-2''), 71.5 (C-4''), 62.8 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 8 为 (2*S*, 3*S*)-(-)-glucodistylin。

化合物 9: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{16}$; HR-ESI-MS m/z : 619.127 0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.63 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.10 (1H, m, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.51 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.76 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-1'''), 3.93

(1H, dd, $J = 11.6, 5.0$ Hz, H-5''a), 3.72 (2H, m, H-2'', 6''a), 3.60 (1H, t, $J = 8.9$ Hz, H-3''), 3.56 (1H, dd, $J = 12.1, 5.4$ Hz, H-6''b), 3.42 (4H, m, H-2''', 3''', 4'', 4'''), 3.23 (2H, m, H-5'', 5''b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 179.6 (C-4), 165.8 (C-7), 163.2 (C-5), 158.4 (C-9), 158.3 (C-2), 149.7 (C-4'), 146.0 (C-3'), 135.1 (C-3), 123.4 (C-6'), 123.2 (C-1'), 117.3 (C-2'), 116.0 (C-5'), 105.8 (C-10), 105.4 (C-1''), 100.8 (C-1'), 99.7 (C-6), 94.5 (C-8), 82.3 (C-2''), 78.4 (C-3''), 78.2 (C-5''), 77.0 (C-3'''), 74.9 (C-2'''), 71.1 (C-4''), 71.0 (C-4'''), 66.6 (C-5'''), 62.4 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 quercetin 3-*O*- β -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 **10**: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$; HR-ESI-MS m/z : 647.158 1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.96 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-6'), 6.95 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.85 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.46 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.58 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 5.57 (1H, s, H-1'''), 3.85 (3H, s, H-3'- OCH_3), 3.85 (1H, overlapped, H-2'''), 3.64 (1H, m, H-3'''), 3.55 (1H, m, H-6''a), 3.18~3.45 (8H, m, H-2'', 2''', 3'', 4'', 4''', 5'', 5''', 6''b), 1.12 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 178.1 (C-4), 162.1 (C-7), 161.4 (C-5), 157.3 (C-2), 156.4 (C-9), 150.1 (C-3'), 147.4 (C-4'), 133.8 (C-3), 122.8 (C-6'), 121.4 (C-1'), 115.7 (C-5'), 113.9 (C-2'), 106.1 (C-10), 101.2 (C-1''), 99.8 (C-6), 98.8 (C-1'''), 95.0 (C-8), 78.0 (C-5''), 76.9 (C-3''), 74.8 (C-2''), 72.1 (C-4'''), 70.7 (C-3'''), 70.5 (C-2'''), 70.3 (C-4'', 5'''), 61.1 (C-6''), 56.2 (3'- OCH_3), 18.4 (C-6''). 以上数据与文献报道的基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为异鼠李素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖-7-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **11**: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$; HR-ESI-MS m/z : 455.094 3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.89 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.66 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.06 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.93 (1H, dd, $J = 12.1, 2.1$ Hz, H-6''a), 3.71 (1H, dd, $J = 12.1, 5.8$ Hz, H-6''b), 3.54 (1H, m, H-5''), 3.48 (2H, m, H-2'', 3''), 3.40 (1H, m, H-4'');

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 184.1 (C-4), 166.8 (C-2), 164.8 (C-7), 162.9 (C-4', 5), 159.0 (C-9), 129.7 (C-2', 6'), 123.0 (C-1'), 117.1 (C-3', 5'), 107.0 (C-10), 104.1 (C-3), 101.6 (C-1''), 101.2 (C-6), 96.0 (C-8), 78.4 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.7 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.4 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为芹菜素-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; HR-ESI-MS m/z : 485.105 2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.45 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 7.44 (1H, dd, $J = 8.4, 1.7$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.74 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 5.07 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.19~3.71 (6H, m, H-2''~6''), 3.38 (3H, overlapped, 4'- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 182.4 (C-4), 165.0 (C-7), 163.4 (C-5), 161.6 (C-2), 157.4 (C-9), 150.5 (C-4'), 146.3 (C-3'), 121.8 (C-1'), 119.6 (C-6'), 116.4 (C-5'), 114.0 (C-2'), 105.8 (C-10), 103.6 (C-3), 100.3 (C-1''), 100.0 (C-6), 95.2 (C-8), 77.6 (C-5''), 76.9 (C-3''), 73.6 (C-2''), 70.0 (C-4''), 61.1 (C-6''), 49.1 (4'- OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为香叶木素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **13**: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$; HR-ESI-MS m/z : 513.100 2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.45 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6'), 7.43 (1H, brs, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.75 (1H, brs, H-3), 6.44 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.12 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 4.35 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-6''b), 4.05 (1H, dd, $J = 11.2, 7.4$ Hz, H-6''a), 3.29~3.76 (4H, m, H-2''~5''), 2.01 (3H, s, 6''- COOCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 182.4 (C-4), 170.7 (6''-CO), 164.9 (C-7), 163.1 (C-2), 161.6 (C-5), 157.4 (C-9), 150.5 (C-4'), 146.3 (C-3'), 121.8 (C-1'), 119.6 (C-6'), 116.4 (C-5'), 114.0 (C-2'), 105.9 (C-10), 103.6 (C-3), 100.0 (C-1'', 6), 95.2 (C-8), 76.6 (C-3''), 74.3 (C-2''), 73.5 (C-5''), 70.3 (C-4''), 63.8 (C-6''), 21.1 (6''- COOCH_3)。以上数据与文献报道的基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为木犀草素 7-*O*- β -*D*-(6''-乙酰基)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **14**: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish

反应呈阳性, 分子式 $C_{21}H_{20}O_{11}$; HR-ESI-MS m/z : 471.089 7 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.88 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2', 6'), 7.01 (1H, s, H-8), 6.92 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3', 5'), 6.63 (1H, s, H-3), 5.06 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.98 (1H, overlapped, H-6''a), 3.71 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, H-6''b), 3.41~3.60 (4H, m, H-2''~5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 184.4 (C-4), 166.8 (C-2), 162.8 (C-4'), 152.8 (C-7), 151.3 (C-9), 147.9 (C-5), 131.8 (C-6), 129.6 (C-2', 6'), 123.3 (C-1'), 117.0 (C-3', 5'), 107.4 (C-10), 103.5 (C-3), 102.6 (C-1''), 95.8 (C-8), 78.6 (C-5''), 77.5 (C-3''), 74.7 (C-2''), 71.4 (C-4''), 62.5 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为 plantaginin。

化合物 **15**: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $C_{27}H_{32}O_{17}$; HR-ESI-MS m/z : 651.153 0 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.45 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 7.43 (1H, brs, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.80 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.72 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.09 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 4.18 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'''), 3.98 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-6'''a), 3.12~3.71 (11H, m, H-2'', 2''', 3'', 3''', 4'', 4''', 5'', 5''', 6'', 6'''b); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 182.4 (C-4), 165.0 (C-2), 163.4 (C-7), 161.6 (C-5), 157.4 (C-9), 150.5 (C-4'), 146.2 (C-3'), 121.8 (C-1'), 119.7 (C-6'), 116.5 (C-5'), 114.1 (C-2'), 105.8 (C-10), 104.0 (C-1'''), 103.6 (C-3), 100.3 (C-1''), 100.1 (C-6), 95.2 (C-8), 77.5 (C-3''), 77.2 (C-3'''), 76.7 (C-5'''), 75.9 (C-5''), 74.0 (C-2'''), 73.6 (C-2''), 70.6 (C-4'''), 69.8 (C-4''), 69.0 (C-6''), 61.5 (C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为木犀草素-7- O - β -D-龙胆二糖苷。

化合物 **16**: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $C_{27}H_{30}O_{13}$; HR-ESI-MS m/z : 585.157 7 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.29 (1H, s, H-2), 8.18 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-5), 7.52 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.39 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 7.26 (1H, dd, $J = 8.9, 2.2$ Hz, H-6), 7.01 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 5.07 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 4.36 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1'''), 4.15 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-5'''a), 3.91 (1H, dd, $J = 11.5, 5.3$ Hz, H-6''a), 3.84 (3H, s, 4'- OCH_3), 3.80 (2H, m, H-5'', 5'''b), 3.54

(3H, m, H-2''~4''), 3.36 (3H, m, H-2'''~4'''), 3.15 (1H, m, H-6''b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 178.0 (C-4), 163.4 (C-7), 161.2 (C-4'), 159.3 (C-9), 155.3 (C-2), 131.4 (C-2', 6'), 128.3 (C-5), 125.9 (C-3), 125.4 (C-1'), 120.2 (C-10), 117.2 (C-6), 114.9 (C-3', 5'), 105.8 (C-1'''), 105.1 (C-8), 101.8 (C-1''), 77.8 (C-3'''), 77.7 (C-3''), 77.4 (C-5''), 75.1 (C-2''), 74.7 (C-2'''), 71.7 (C-4'''), 71.1 (C-4''), 70.6 (C-5'''), 66.9 (C-6''), 55.7 (4'- OCH_3)。以上数据与文献报道的基本一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为 7- O -primverosylformononetin。

化合物 **17**: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $C_{27}H_{30}O_{17}$; HR-ESI-MS m/z : 649.138 8 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.29 (1H, s, H-6'), 7.09 (1H, s, H-3), 6.77 (1H, s, H-3'), 6.71 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.42 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.08 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 4.89 (1H, brs, H-1'''), 3.15~3.70 (12H, m, H-2'', 2''', 3'', 3''', 4'', 4''', 5'', 5''', 6'', 6'''b); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 182.6 (C-4), 163.3 (C-7), 162.1 (C-2), 161.6 (C-5), 157.5 (C-9), 150.8 (C-2', 4'), 140.8 (C-5'), 115.0 (C-6'), 110.6 (C-1'), 109.3 (C-3), 105.7 (C-10), 104.4 (C-3'), 101.6 (C-1'''), 100.3 (C-1''), 99.7 (C-6), 94.9 (C-8), 77.6 (C-5'', 5'''), 77.2 (C-3'''), 76.8 (C-3''), 73.8 (C-2'''), 73.6 (C-2''), 70.0 (C-4'''), 69.9 (C-4''), 61.1 (C-6'''), 61.0 (C-6'')。以上数据与文献报道的基本一致^[19], 故鉴定化合物 **17** 为 isoetin-7- O - β -D-glucopyranosyl-2'- O - α -D-glucopyranoside。

化合物 **18**: 黄色无定形粉末 (甲醇), Molish 反应呈阳性, 分子式 $C_{30}H_{26}O_{13}$; HR-ESI-MS m/z : 617.126 5 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.98 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.39 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'''), 7.30 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2''', 6''), 6.81 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.79 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3''', 5'''), 6.30 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.13 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.06 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'''), 5.23 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 4.29 (1H, d, $J = 11.8, 2.1$ Hz, H-6''b), 4.18 (1H, dd, $J = 11.8, 6.6$ Hz, H-6''a), 3.31~3.50 (4H, m, H-2''~5''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.4 (C-4), 168.8 (C-9'''), 166.0 (C-7), 163.0 (C-5), 161.5 (C-4'), 161.2 (C-4''), 159.4 (C-2), 158.4 (C-9), 146.6 (C-7'''), 135.2 (C-3), 132.2 (C-2', 6'), 131.2 (C-2''', 6'''), 127.1 (C-1'''), 122.7 (C-1'),

116.8 (C-3', 5'), 116.0 (C-3'', 5''), 114.8 (C-8''), 105.6 (C-10), 104.0 (C-1'), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 78.0 (C-3''), 75.8 (C-2''), 75.7 (C-5''), 71.7 (C-4''), 64.3 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **18** 为银锻苷。

化合物 **19**: 黄色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $C_{13}H_8O_6$; HR-ESI-MS m/z : 283.021 3 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.37 (2H, s, H-4, 5), 6.80 (2H, s, H-1, 8); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.1 (C-9), 153.2 (C-2, 7), 151.2 (C-1a, 8a), 143.7 (C-3, 6), 113.6 (C-4a, 5a), 109.1 (C-4, 5), 103.0 (C-1, 8)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **19** 为 2,3,6,7-tetrahydroxyxanthone。

化合物 **20**: 黄色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $C_{13}H_8O_6$; HR-ESI-MS m/z : 283.021 1 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.48 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-4), 7.40 (1H, s, H-5), 6.91 (1H, s, H-8), 6.87 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.8 (C-9), 153.4 (C-7), 151.2 (C-8a), 150.8 (C-2), 146.8 (C-1a), 143.8 (C-6), 132.8 (C-1), 116.5 (C-4), 114.9 (C-4a), 113.7 (C-5a), 113.0 (C-3), 109.4 (C-5), 103.2 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **20** 为 1,2,6,7-tetrahydroxyxanthone。

化合物 **21**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $C_{17}H_{17}NO_3$; HR-ESI-MS m/z : 306.110 1 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.44 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8), 7.39 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 7.04 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.71 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 3.45 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-8'), 2.75 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 169.2 (C-9), 160.5 (C-4), 157.0 (C-4'), 141.8 (C-7), 131.3 (C-1'), 130.7 (C-2, 6), 130.6 (C-2', 6'), 127.7 (C-1), 118.4 (C-8), 116.7 (C-3, 5), 116.3 (C-3', 5'), 42.6 (C-8'), 35.8 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **21** 为 *N*-反式-对-香豆酰基酪胺。

化合物 **22**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $C_{17}H_{17}NO_4$; HR-ESI-MS m/z : 322.106 8 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.46 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-3), 7.40 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5, 9), 7.23 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-4', 8'), 6.79 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6, 8),

6.78 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5', 7'), 6.44 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-2), 4.73 (1H, dd, $J = 8.0, 4.9$ Hz, H-2'), 3.53 (1H, dd, $J = 13.6, 4.9$ Hz, H-1'a), 3.44 (1H, dd, $J = 13.6, 8.0$ Hz, H-1'b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 169.6 (C-1), 160.5 (C-6'), 158.1 (C-7), 142.0 (C-3), 134.7 (C-3'), 130.6 (C-5, 9), 128.5 (C-4', 8'), 127.7 (C-4), 118.3 (C-2), 116.7 (C-6, 8), 116.1 (C-5', 7'), 73.5 (C-2'), 48.4 (C-1')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **22** 为 *N*-反式-对-香豆酰基章鱼胺。

化合物 **23**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $C_{22}H_{36}N_4O_6$; HR-ESI-MS m/z : 475.252 5 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.71 (2H, d, $J = 1.0$ Hz, H-8, 8'), 3.98 (2H, t, $J = 5.5$ Hz, H-2, 2'), 3.68 (4H, t, $J = 6.6$ Hz, H-11, 11'), 3.22 (4H, m, H-5, 5'), 2.31 (4H, t, $J = 6.6$ Hz, H-10, 10'), 2.11 (6H, brs, H-13, 13'), 1.84 (4H, m, H-3, 3'), 1.60 (4H, m, H-4, 4'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 170.4 (C-1, 1'), 169.7 (C-7, 7'), 151.6 (C-9, 9'), 120.9 (C-8, 8'), 60.8 (C-11, 11'), 55.7 (C-2, 2'), 44.6 (C-10, 10'), 39.5 (C-5, 5'), 32.7 (C-3, 3'), 26.0 (C-4, 4'), 18.5 (C-13, 13')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **23** 为 eleutherazine B。

化合物 **24**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $C_{13}H_{14}N_2O_2$; HR-ESI-MS m/z : 253.094 6 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.48 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-9), 7.34 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-12), 7.13 (1H, m, H-11), 7.04 (1H, m, H-10), 4.71 (1H, m, H-3), 3.97 (1H, dd, $J = 12.1, 5.0$ Hz, H-5), 3.44 (1H, dd, $J = 16.3, 4.0$ Hz, H-6a), 3.02 (1H, m, H-6b), 1.75 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, 3-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 173.6 (5-COOH), 138.6 (C-13), 131.3 (C-2), 127.5 (C-8), 123.3 (C-11), 120.6 (C-10), 119.2 (C-9), 112.3 (C-12), 107.8 (C-7), 59.8 (C-5), 51.2 (C-3), 24.3 (C-6), 17.1 (3-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **24** 为 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl- β -carboline-3-carboxylic acid。

化合物 **25**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $C_{11}H_9NO_2$; HR-ESI-MS m/z : 210.052 5 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.69 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 7.36 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-8), 7.19 (1H, s, H-4), 7.11 (1H, m, H-7), 7.04 (1H, m, H-6), 3.86 (1H, dd, $J = 9.4, 3.8$ Hz, H-9a), 3.52 (1H, dd, $J = 15.2, 3.8$

Hz, H-9b), 3.15 (1H, dd, $J = 15.2, 9.4$ Hz, H-9a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 174.4 (C-3), 138.4 (C-8a), 128.5 (C-4a), 125.2 (C-8), 122.8 (C-7), 120.1 (C-6), 119.4 (C-5), 112.4 (C-4), 109.6 (C-3a), 56.7 (C-9a), 28.5 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **25** 为 naphthisoxazol A。

化合物 **26**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$; HR-ESI-MS m/z : 249.063 3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.40 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-3), 8.29 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-4), 8.20 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5), 7.70 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 7.60 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-8), 7.30 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-7), 4.10 (3H, s, 1-COOCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 167.3 (1-CO), 143.3 (C-1), 138.8 (C-3), 137.8 (C-13), 133.6 (C-10), 130.7 (C-12), 130.5 (C-6), 122.8 (C-5), 121.7 (C-7), 121.6 (C-11), 119.9 (C-4), 113.4 (C-8), 53.0 (1-COOCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **26** 为 1-甲氧甲酰- β -咔巴啉。

化合物 **27**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$; HR-ESI-MS m/z : 329.125 8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.49 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.33 (4H, m, H-3', 4', 5', 8), 7.22 (2H, m, H-2', 6'), 7.15 (1H, m, H-7), 7.06 (1H, m, H-6), 5.15 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-1), 3.88 (1H, dd, $J = 8.6, 5.9$ Hz, H-3), 3.55 (1H, dd, $J = 14.4, 5.6$ Hz, H-7'a), 3.34 (1H, m, H-7'b), 3.28 (1H, m, H-4a), 3.16 (1H, dd, $J = 16.0, 8.0$ Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 173.0 (3-COOH), 138.4 (C-10), 136.2 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 130.2 (C-3', 5'), 129.5 (C-13), 128.8 (C-4'), 127.5 (C-11), 123.5 (C-7), 120.5 (C-6), 119.2 (C-5), 112.3 (C-8), 107.9 (C-12), 55.7 (C-3), 54.1 (C-1), 39.6 (C-7'), 23.4 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **27** 为 1-benzyl-2,3,4,9-tetrahydro-1H-pyrido[3,4-b]indole-3-carboxylic acid。

化合物 **28**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$, HR-ESI-MS m/z : 172.073 1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.23~7.39 (5H, m, H-2', 3', 4', 5', 6'), 5.25 (1H, s, H-1), 1.66 (3H, s, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 159.9 (C-2), 142.3 (C-1'), 129.3 (C-3', 5'), 128.5 (C-4'), 127.0 (C-2', 6'), 75.7 (C-1), 9.2 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **28** 为 (±)-1-phenyl-2-

imido-1-propanol。

化合物 **29**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$; HR-ESI-MS m/z : 230.115 0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.30~7.39 (5H, m, H-2~6), 4.62 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 3.99 (1H, m, H-8), 2.82 (3H, s, H-12), 1.72 (3H, s, H-10), 1.42 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 173.3 (C-9), 144.1 (C-1), 129.1 (C-3, 5), 128.5 (C-4), 127.5 (C-2, 6), 76.4 (C-7), 61.1 (C-8), 28.7 (C-12), 21.2 (C-10), 15.4 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定化合物 **29** 为 (1*S*,2*R*)-*N*-acetylphedrine。

化合物 **30**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$; HR-ESI-MS m/z : 230.115 0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.30~7.39 (5H, m, H-2~6), 4.72 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7), 4.68 (1H, m, H-8), 2.90 (3H, s, H-12), 1.91 (3H, s, H-10), 1.25 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 173.2 (C-9), 144.0 (C-1), 129.3 (C-3, 5), 128.9 (C-4), 127.4 (C-2, 6), 77.0 (C-7), 56.5 (C-8), 32.7 (C-12), 22.1 (C-10), 15.4 (C-11)。以上数据与文献报道的基本一致^[28], 故鉴定化合物 **30** 为 (1*R*,2*S*)-*N*-acetylphedrine。

化合物 **31**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$; HR-ESI-MS m/z : 216.099 1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.00 (1H, s, H-9), 7.33~7.40 (5H, m, H-2~6), 4.59 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7), 3.77 (1H, m, H-8), 2.86 (3H, s, H-10), 1.07 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 166.0 (C-9), 143.5 (C-1), 129.5 (C-3, 5), 129.0 (C-4), 127.9 (C-2, 6), 75.6 (C-7), 61.5 (C-8), 26.3 (C-10), 15.8 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[29], 故鉴定化合物 **31** 为 (1*S*,2*R*)-*N*-formylephedrine。

化合物 **32**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$; HR-ESI-MS m/z : 216.099 1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.04 (1H, s, H-9), 7.27~7.29 (5H, m, H-2, 3, 4, 5, 6), 4.68 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-7), 4.53 (1H, m, H-8), 2.97 (3H, s, H-10), 0.96 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 165.9 (C-9), 143.5 (C-1), 129.4 (C-3, 5), 129.0 (C-4), 128.2 (C-2, 6), 75.4 (C-7), 54.7 (C-8), 31.3 (C-10), 14.3 (C-11)。以上数据与文献报道的基本一致^[29], 故鉴定化合物 **32** 为 (1*R*,2*S*)-*N*-

formylephedrine。

化合物 **33**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $C_5H_6N_2O_2$; HR-ESI-MS m/z : 149.032 7 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.24 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-6), 1.87 (3H, d, $J = 1.0$ Hz, 5-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 167.4 (C-4), 153.7 (C-2), 139.1 (C-6), 110.4 (C-5), 12.1 (5-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[30], 故鉴定化合物 **33** 为胸腺嘧啶。

化合物 **34**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $C_{10}H_{14}N_2O_5$; HR-ESI-MS m/z : 265.080 0 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.81 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-4), 6.28 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 4.39 (1H, m, H-3'), 3.90 (1H, dt, $J = 3.4, 3.4$ Hz, H-4'), 3.79 (1H, dd, $J = 12.0, 3.2$ Hz, H-5'b), 3.72 (1H, dd, $J = 12.0, 3.7$ Hz, H-5'a), 2.23 (2H, m, H-2'), 1.88 (3H, brs, 3-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 166.4 (C-2), 152.4 (C-6), 138.2 (C-4), 111.5 (C-3), 88.8 (C-4'), 86.3 (C-1'), 72.2 (C-3'), 62.8 (C-5'), 41.2 (C-2'), 12.4 (3-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[31], 故鉴定化合物 **34** 为脱氧胸腺嘧啶核苷。

化合物 **35**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $C_{10}H_{14}N_6O_4$; HR-ESI-MS m/z : 305.096 8 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.96 (1H, s, H-5), 5.83 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-1'), 4.60 (1H, t, $J = 5.6$ Hz, H-2'), 4.30 (1H, dd, $J = 5.0, 3.4$ Hz, H-3'), 4.10 (1H, dt, $J = 3.0, 3.0$ Hz, H-4'), 3.85 (1H, dd, $J = 12.2, 3.0$ Hz, H-5'b), 3.74 (1H, dd, $J = 12.2, 3.2$ Hz, H-5'a); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 159.4 (C-1), 155.2 (C-2), 152.5 (C-3), 138.6 (C-5), 118.6 (C-4), 90.2 (C-1'), 87.3 (C-4'), 75.5 (C-2'), 72.3 (C-3'), 63.2 (C-5')。以上数据与文献报道的基本一致^[32], 故鉴定化合物 **35** 为 2-氨基腺苷。

化合物 **36**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 C_9H_7NO ; HR-ESI-MS m/z : 168.041 8 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 9.89 (1H, s, H-8), 8.16 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-4), 8.10 (1H, s, H-2), 7.48 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 7.28 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-6), 7.24 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 187.4 (C-8), 139.7 (C-2), 138.9 (C-7a), 125.7 (C-3a), 125.0 (C-4), 123.6 (C-6), 122.4 (C-5), 120.1 (C-3), 113.1 (C-7)。以上数据与文献报道的基本一致^[33], 故鉴定化合物 **36** 为 3-吡啶甲醛。

化合物 **37**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式

$C_9H_{11}NO_2$; HR-ESI-MS m/z : 188.068 2 $[M+Na]^+$ 。

1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.31~7.36 (4H, m, H-1, 2, 4, 5), 7.28 (1H, t, $J = 7.1$ Hz, H-3), 3.78 (1H, dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, H-8), 3.34 (1H, overlapped, H-7a), 3.00 (1H, dd, $J = 14.5, 8.9$ Hz, H-7b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 173.7 (C-9), 137.3 (C-6), 130.4 (C-1, 5), 130.0 (C-2, 4), 128.4 (C-3), 57.6 (C-8), 38.2 (C-7)。以上数据与文献报道的基本一致^[34], 故鉴定化合物 **37** 为 *L*-苯丙氨酸。

化合物 **38**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $C_{12}H_{14}N_2O_3$; HR-ESI-MS m/z : 257.089 5 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.33 (1H, m, H-5), 7.26 (1H, td, $J = 7.7, 1.0$ Hz, H-7), 7.07 (1H, td, $J = 7.7, 1.0$ Hz, H-6), 6.89 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-8), 3.15 (2H, m, H-11), 2.11 (2H, m, H-10), 1.83 (3H, s, H-2'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 181.7 (C-2), 173.0 (C-1'), 142.7 (C-9), 132.5 (C-4), 130.6 (C-7), 125.2 (C-5), 123.7 (C-6), 111.4 (C-8), 76.5 (C-3), 37.9 (C-10), 35.6 (C-11), 22.4 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[35], 故鉴定化合物 **38** 为 bacilsubteramide A。

化合物 **39**: 白色无定形粉末 (甲醇), 分子式 $C_{27}H_{28}N_2O_4$; HR-ESI-MS m/z : 467.194 0 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.71 (2H, m, H-2', 6'), 7.52 (1H, m, H-4'), 7.43 (2H, m, H-3', 5'), 7.22~7.26 (4H, m, H-2'', 3'', 5'', 6''), 7.07~7.19 (6H, m, H-2''~6'', 4''), 4.78 (1H, dd, $J = 8.4, 6.8$ Hz, H-7), 4.30 (1H, m, H-4), 3.97 (1H, dd, $J = 11.2, 4.4$ Hz, H-3a), 3.90 (1H, dd, $J = 11.2, 6.0$ Hz, H-3b), 3.12 (1H, dd, $J = 13.6, 6.8$ Hz, H-10a), 2.98 (1H, dd, $J = 13.6, 8.4$ Hz, H-10b), 2.81 (2H, dd, $J = 7.9, 6.8$ Hz, H-11), 2.00 (3H, s, H-1); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 173.3 (C-2), 172.6 (C-6), 169.9 (C-9), 138.9 (C-1'), 138.5 (C-1''), 135.3 (C-1'), 132.8 (C-4'), 130.4 (C-3'', 5''), 130.3 (C-3'', 5''), 129.5 (C-2'', 4'', 6''), 128.5 (C-2', 2'', 6', 6''), 127.8 (C-3', 5'), 127.5 (C-4''), 66.1 (C-3), 56.6 (C-5), 51.2 (C-4), 39.0 (C-10), 38.0 (C-11), 20.8 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[36], 故鉴定化合物 **39** 为金色酰胺醇酯。

4 体外抗炎活性

首先, 通过采用 MTT 法, 检测所得化合物对 RAW264.7 细胞的细胞毒活性, 发现在浓度为 1~50 $\mu\text{mol/L}$ 时, 各化合物吸光度 (*A*) 值与空白组相

比并无统计学意义 ($P > 0.05$), 所测化合物对 RAW264.7 细胞均无细胞毒性作用。

根据细胞毒性结果, 采用 Griess 法^[5], 检测所得化合物对脂多糖 (LPS) 诱导的 RAW264.7 细胞的 NO 生成的影响, 取对数生长期的 RAW264.7 细胞, 制备成密度为 1×10^5 个/mL 的单细胞悬液, 以每孔 100 μL 接种于 96 孔板中, 每组 3 个复孔, 于培养箱中培养过夜 (37°C 、5% CO_2)。待细胞完全贴壁后, 弃去培养基, 分别给予各实验组以 LPS 及药物处理, 实验分为对照组 (不含药物细胞培养基)、给药组 (含有终浓度为 5、10、20、30、40、50 $\mu\text{mol/L}$ 化合物的细胞培养基)、阳性药 *N*-monomethyl-*L*-

arginine (*L*-NMMA) 组 (含有阳性 *L*-NMMA 的细胞培养基)、LPS 组 (含有 LPS 的细胞培养基)。培养 24 h 后, 取上清 100 μL 转至另一干净 96 孔板中, 分别加入 50 μL Griess 试剂 A 液和 B 液 (A 液: 称取 0.5 g 对氨基苯磺酸, 溶于 150 mL 10% 稀醋酸中; B 液: 称取 0.1 g *N*- α -萘乙二胺, 溶于 20 mL 纯净水中, 再用 10% 稀醋酸稀释至 150 mL), 避光显色 30 min, 于酶标仪 570 nm 下检测各孔 A 值。计算其抑制率。

$$\text{抑制率} = (A_{\text{LPS}} - A_{\text{药物}}) / (A_{\text{LPS}} - A_{\text{对照}})$$

结果 (表 1) 显示, 化合物 3、5、8~11、13~15、17、18、21~27、35、36、39 对 LPS 诱导的 RAW264.7 细胞的 NO 分泌展现出了较为显著的抑制作用。

表 1 化合物 1~39 对 LPS 刺激 RAW264.7 细胞 NO 生成的抑制率 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)
Table 1 NO inhibition of compounds 1—39 on LPS-induced RAW264.7 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
L-NMMA	14.77 $\pm$ 1.50	14	21.38 $\pm$ 0.71	28	> 50
1	> 50	15	21.19 $\pm$ 0.64	29	> 50
2	> 50	16	> 100	30	> 50
3	42.89 $\pm$ 2.35	17	25.57 $\pm$ 1.95	31	> 50
4	> 50	18	28.33 $\pm$ 1.29	32	> 50
5	39.11 $\pm$ 3.58	19	> 50	33	> 50
6	> 50	20	> 50	34	> 50
7	> 50	21	41.08 $\pm$ 0.59	35	23.39 $\pm$ 2.45
8	32.31 $\pm$ 4.23	22	37.07 $\pm$ 1.76	36	41.47 $\pm$ 2.96
9	39.68 $\pm$ 2.86	23	24.68 $\pm$ 1.90	37	> 50
10	42.08 $\pm$ 3.98	24	41.00 $\pm$ 1.47	38	> 100
11	38.67 $\pm$ 1.59	25	42.38 $\pm$ 2.89	39	23.79 $\pm$ 1.72
12	> 100	26	42.60 $\pm$ 1.88		
13	42.89 $\pm$ 1.52	27	37.15 $\pm$ 1.61		

5 讨论

洋金花叶中含有丰富的黄酮类和生物碱类成分, 且其中有 23 个化合物首次从茄科中分离得到, 10 个化合物首次从曼陀罗属中分离得到。通过对黄酮类和生物碱类成分的生物活性进行测定后, 发现黄酮类和生物碱类都具有一定的抗炎活性, 且黄酮类化合物 (1~20) 的抗炎活性强于生物碱类 (21~39), 其中黄酮类化合物的黄酮醇苷类化合物 (3~18) 较其苷元类 (1、2、19、20) 的抗炎活性强; 连接 2 个糖的黄酮苷 (9、10、15、17) 较连接 1 个糖的黄酮苷 (3~8、11~13) 活性强, 可推测黄酮类化合物的抗炎活性与糖的个数相关。当然, 由于样本量较少, 该结论还需进一步证实。

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: 279.
- [2] 井佳楠, 吕邵娃, 王秋红, 等. 洋金花化学成分和药理作用及临床应用研究进展 [J]. 中草药, 2016, 47(19): 3513-3521.
- [3] 胡雪晴, 田野, 屈双擎, 等. 基于文献数据挖掘分析寻常型银屑病血瘀证的方药证治规律 [J]. 世界中医药, 2019, 14(10): 2655-2659.
- [4] Alabri T H A, Al Musalami A H S, Hossain M A, et al. Comparative study of phytochemical screening, antioxidant and antimicrobial capacities of fresh and dry leaves crude plant extracts of *Datura metel* L [J]. *J King Saud Univ - Sci*, 2014, 26(3): 237-243.
- [5] Yang B Y, Guo R, Li T, et al. New anti-inflammatory withanolides from the leaves of *Datura metel* L [J]. *Steroids*, 2014, 87: 26-34.

- [6] 赵焕新, 景援朝, 白虹, 等. 分心木中的化学成分及抗氧化活性研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(7): 54-57.
- [7] Liu Y B, Cheng X R, Qin J J, *et al.* Chemical constituents of *Toona ciliata* var. *pubescens* [J]. *Chin J Nat Med*, 2011, 9(2): 115-119.
- [8] Chen C Y, Hsieh S L, Hsieh M M, *et al.* Substituent chemical shift of rhamnosides from the stems of *Cinnamomum osmophleum* [J]. *Chin Pharm J*, 2004, 56(3-6): 141-146.
- [9] 苏聪, 杨万青, 蒋丹, 等. 地桃花中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(14): 2034-2039.
- [10] Dübeler A, Voltmer G, Gora V, *et al.* Phenols from *Fagus sylvatica* and their role in defence against *Cryptococcus fagisuga* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 51-57.
- [11] Kuo J C, Zhang L J, Huang H T, *et al.* Bioactive flavonoid glycosides and HPLC and UPLC quantification of commercial *Astragali Complanati Semen* [J]. *Molecules*, 2020, 25(20): E4762.
- [12] 张红芬, 路金才, 张娜, 等. 多茎委陵菜中的黄酮苷类成分 [J]. 中南药学, 2009, 7(4): 265-268.
- [13] 冯卫生, 李红伟, 郑晓珂, 等. 构树叶的化学成分 [J]. 药学学报, 2008, 43(2): 173-180.
- [14] Abduwaki M, Eshbakova K A, Dong J C, *et al.* Flavonoids from flowers of *Hyssopus cuspidatus* [J]. *Chem Nat Compd*, 2014, 50(5): 915-917.
- [15] 王亚君, 杨秀伟, 郭巧生. 黄菊花化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(5): 526-530.
- [16] Formisano C, Rigano D, Senatore F, *et al.* Flavonoids in subtribe Centaureinae (Cass.) Dumort. (tribe Cardueae, Asteraceae): Distribution and ^{13}C -NMR spectral data [J]. *Chem Biodivers*, 2012, 9(10): 2096-2158.
- [17] 李慧, 杨宝, 黄芬, 等. 半边旗化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(1): 95-99.
- [18] Kulesh N I, Fedoreev S A, Veselova M V, *et al.* Effects of isoflavonoids from *Maackia amurensis* roots on the metabolic reactions of the liver in experimental toxic hepatitis [J]. *Pharm Chem J*, 2016, 50(7): 451-457.
- [19] Shi S Y, Zhou Q, Peng H, *et al.* Four new constituents from *Taraxacum mongolicum* [J]. *Chin Chem Lett*, 2007, 18(11): 1367-1370.
- [20] Wang L W, Kang J J, Chen I J, *et al.* Antihypertensive and vasorelaxing activities of synthetic xanthone derivatives [J]. *Bioorg Med Chem*, 2002, 10(3): 567-572.
- [21] 杨炳友, 卢震坤, 刘艳, 等. 洋金花茎化学成分的分鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(17): 34-40.
- [22] Krasnoff S B, Howe K J, Heck M L, *et al.* Siderophores from the entomopathogenic fungus *Beauveria bassiana* [J]. *J Nat Prod*, 2020, 83(2): 296-304.
- [23] 李维峰, 宋启示, 项伟, 等. 拔毒散化学成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(9): 1304-1306.
- [24] Li G Q, Zhang Y B, Guan H S. A new isoxazol from *Glehnia littoralis* [J]. *Fitoterapia*, 2008, 79(3): 238-239.
- [25] 杨峻山, 罗淑荣, 沈秀兰, 等. 苦木生物碱的化学研究 [J]. 药学学报, 1979, 14(3): 167-177.
- [26] McIsaac W M, Ho B T, Estevez V, *et al.* Chromatography of β -carbolines [J]. *J Chromatogr A*, 1967, 31: 446-454.
- [27] Zhao W, Deng A J, Du G H, *et al.* Chemical constituents of the stems of *Ephedra sinica* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2009, 11(2): 168-171.
- [28] Ocejo M, Carrillo L, Vicario J L, *et al.* Role of pseudoephedrine as chiral auxiliary in the "acetate-type" aldol reaction with chiral aldehydes; asymmetric synthesis of highly functionalized chiral building blocks [J]. *J Org Chem*, 2011, 76(2): 460-470.
- [29] Sun H J, Jin H A, Sang K P, *et al.* A practical and convenient procedure for the *N*-formylation of amines using formic acid [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2002, 23(1): 149-150.
- [30] 张维库, 张晓琦, 叶文才. 对叶大戟地上部分的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2007, 38(4): 315-319.
- [31] Youssef D T A, Badr J M, Shaala L A, *et al.* Ehrenasterol and biemnic acid; new bioactive compounds from the Red Sea sponge *Biemna ehrenbergi* [J]. *Phytochem Lett*, 2015, 12: 296-301.
- [32] 卜璟, 王建农, 顾士萍. 赤芍抑制 PTP 1B 酶活性有效部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(11): 1783-1785.
- [33] 厉学, 宋少江, 朴淑娟, 等. 辽宁海绵 *Aplysinopsis* sp. 的化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2009, 28(4): 21-25.
- [34] 王举涛, 张培良, 王刚, 等. 凤丹内生真菌 *Fusarium oxysporum* 次生代谢产物的研究 [J]. 中草药, 2018, 49(22): 5247-5253.
- [35] Xie C L, Xia J M, Su R Q, *et al.* Bacilsubteramide A, a new indole alkaloid, from the deep-sea-derived *Bacillus subterraneus* 11593 [J]. *Nat Prod Res*, 2018, 32(21): 2553-2557.
- [36] Mei Q X, Chen X L, Xia X, *et al.* Isolation and chemotaxonomic significance of chemical constituents from *Rubus parvifolius* [J]. *Chin Herb Med*, 2016, 8(1): 75-79.

[责任编辑 王文倩]