

烟管蓟化学成分研究

罗 伟¹, 汤良杰¹, 袁建丹¹, 康钦钊¹, 李丽梅^{2*}, 陈胡兰^{1*}

1. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 611130

2. 西南民族大学药学院, 四川 成都 610041

摘要: 目的 研究烟管蓟 *Cirsium pendulum* 的化学成分。方法 运用正、反相硅胶、葡聚糖凝胶以及半制备液相色谱方法进行分离纯化, 并根据化合物的理化性质及波谱数据进行结构鉴定。结果 从烟管蓟中分离得到 30 个化合物, 分别鉴定为丁香树脂素-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(1)、络石苷(2)、高车前素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸(3)、芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸(4)、stachannin A(5)、顺丁烯二酸二甲酯(6)、绿原酸甲酯(7)、4-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯(8)、高车前苷(9)、假荆芥属苷(10)、刺五加苷 B(11)、3,5-二羟基苯乙醇-3-*O*- β -D-葡萄糖(12)、芹菜素二甲醚(13)、丁香脂醇(14)、鹅掌楸树脂醇 A(15)、4-*O*-乙酰基咖啡酸(16)、络石苷元(17)、5-*O*-咖啡酰基奎宁酸丁酯(18)、高车前素(19)、蓟黄素(20)、(7*R*,7'*R*,7''*R*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4''-dihydroxy-3,3',3'',5-tetramethoxy-7,9':7',9'-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesquieolignan-7'',9''-diol (21)、(7*R*,7'*R*,7''*R*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4''-dihydroxy-3,3',3'',5-tetramethoxy-7,9':7',9'-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesquieolignan-7'',9''-diol (22)、linaroside(23)、大蓟苷(24)、金合欢素(25)、滨蓟黄苷(26)、 β -胡萝卜苷(27)、白桦酯醇(28)、柳穿鱼黄素(29)和田蓟苷(30)。结论 除化合物 7、26 和 27 之外, 其余化合物均首次从该植物中分离得到。除化合物 2、9、18、20、24、25 和 30 之外, 其余化合物均首次从该属植物中分离得到。

关键词: 烟管蓟; 化学成分; 滨蓟黄苷; 高车前素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸; 假荆芥属苷; 白桦酯醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)22-6781-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.22.002

Chemical constituents of *Cirsium pendulum*

LUO Wei¹, TANG Liang-jie¹, YUAN Jian-dan¹, KANG Qin-zhao¹, LI Li-mei², CHEN Hu-lan¹

1. College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611130, China

2. College of Pharmacy, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Cirsium pendulum*. **Methods** The compounds were separated and purified by column chromatography packed with silica gel, ODS, or Sephadex LH-20, and HPLC, and their structures were identified on the basis of their physical and chemical properties and spectroscopic data. **Results** Thirty compounds were isolated and identified as syringaresinol-4-*O*- β -D-glucoside (1), tracheloside (2), hispidulin-7-*O*- β -D-glucuronopyranoside (3), apigenin-7-*O*- β -D-glucuronopyranoside (4), stachannin A (5), dimethyl maleate (6), 3-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester (7), 4-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester (8), homoplantagin (9), nepitrin (10), eleutheroside B (11), 3,5-dihydroxyphenethyl-alcohol-3-*O*- β -glucopyranoside (12), dimethoxylapigenin (13), syringaresinol (14), liriorelin A (15), 4-*O*-acetyl-caffeic acid (16), trachelogenin (17), 5-*O*-caffeoyl quinic acid butyl ester (18), hispidulin (19), cirsimaritin (20), (7*R*,7'*R*,7''*R*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4''-dihydroxy-3,3',3'',5-tetramethoxy-7,9':7',9'-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesquieolignan-7'',9''-diol (21), (7*R*,7'*R*,7''*R*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4''-dihydroxy-3,3',3'',5-tetramethoxy-7,9':7',9'-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesquieolignan-7'',9''-diol (22), linaroside (23), pectolinarin (24), acacetin (25), cirsimaritin (26), β -daucosterol (27), betulin (28), pectolinarigenin (29) and tilianin (30). **Conclusion** Except for compounds 7, 26 and 27, all the other compounds were isolated from the plant for the first time. All compounds except compounds 2, 9, 18, 20, 24, 25 and 30 were isolated from this genus for the first time.

Key words: *Cirsium pendulum* Fisch.; chemical composition; cirsimaritin; hispidulin-7-*O*- β -D-glucuronopyranoside; nepitrin; betulin

收稿日期: 2021-05-08

基金项目: 四川省青年科技创新研究团队项目 (2016TD0006); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (2020NTD05)

作者简介: 罗 伟 (1996—), 男, 硕士, 研究方向为中药有效成分分析。E-mail: 1208435025@qq.com

*通信作者: 李丽梅, 博士, 教授, 研究方向为中药与民族药的研究与开发。E-mail: limeili@swun.edu.cn

陈胡兰, 博士, 教授, 研究方向为中药有效成分及质量标准研究。Tel: (028)61800231 E-mail: hlan999@126.com

蓟属植物具有凉血止血、行瘀消肿等功效,在我国已有较长的药用历史。目前大蓟、小蓟广泛用于治疗衄血、吐血、尿血、便血、崩漏、外伤出血、痈肿疮毒^[1]、过敏性紫癜等症。而烟管蓟 *Cirsium pendulum* Fisch. 为菊科 (Compositae) 蓟属 *Cirsium* Mill. 植物,主要分布于东北地区及内蒙古、河北、山西、陕西及甘肃等地,药用资源丰富,其以根或全草入药,味甘、苦,性凉,具有解毒、止血和补虚的功效,主要用于疟疾、外伤出血、体虚等症^[2],在民间广泛应用。而目前关于烟管蓟研究方面仅报道了其中的 14 种成分^[3-4]以及通过液相-质谱联用技术按照成分对蓟属植物进行分类^[5]。为深入系统地阐明烟管蓟化学成分,明确药效物质基础,促进其药用资源合理开发利用,本实验对烟管蓟全草的化学成分进行了系统研究。综合利用多种色谱技术从中分离出 30 个化合物,结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据,分别鉴定为丁香树脂素-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (syringaresinol-4-*O*-β-*D*-glucoside, **1**)、络石苷 (tracheloside, **2**)、高车前素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖醛酸 (hispidulin-7-*O*-β-*D*-glucuronopyranoside, **3**)、芹菜素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖醛酸 (apigenin-7-*O*-β-*D*-glucuronopyranoside, **4**)、stachannin A (**5**)、顺丁烯二酸二甲酯 (dimethyl maleate, **6**)、绿原酸甲酯 (3-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester, **7**)、4-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯 (4-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester, **8**)、高车前苷 (homoplantagin, **9**)、假荆芥属苷 (nepitrin, **10**)、刺五加苷 B (eleutheroside B, **11**)、3,5-二羟基苯乙醇-3-*O*-β-*D*-葡萄糖 (3,5-dihydroxyphenethyl-alcohol-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **12**)、芹菜素二甲醚 (dimethoxylapigenin, **13**)、丁香脂醇 (syringaresinol, **14**)、鹅掌楸树脂醇 A (lirioresinol A, **15**)、4-*O*-乙酰基咖啡酸 (4-*O*-acetylcaffeic acid, **16**)、络石苷元 (trachelogenin, **17**)、5-*O*-咖啡酰基奎宁酸丁酯 (5-*O*-caffeoyl quinic acid butyl ester, **18**)、高车前素 (hispidulin, **19**)、蓟黄素 (cirsimaritin, **20**)、(7*R*,7'*R*,7''*R*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4''-dihydroxy-3,3',3'',5-tetramethoxy-7,9':7',9'-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesquieolignan-7'',9''-diol (**21**)、(7*R*,7'*R*,7''*R*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4'-dihydroxy-3,3',3'',5-tetramethoxy-7,9':7',9'-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesquieolignan-7'',9''-diol (**22**)、linaroside (**23**)、大蓟苷 (pectolinarin, **24**)、金合欢素 (acacetin, **25**)、滨蓟黄苷 (cirsimaritin, **26**)、β-胡萝卜苷 (β-daucosterol, **27**)、白桦酯醇

(betulin, **28**)、柳穿鱼黄素 (pectolinarigenin, **29**) 和田蓟苷 (tilianin, **30**)。除化合物 **7**、**26** 和 **27** 之外,其余化合物均首次从该植物中分离得到。除化合物 **2**、**9**、**18**、**20**、**24**、**25** 和 **30** 之外,其余化合物均首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

AVANCE 400 型、600 型和 700 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); 半制备色谱柱 (250 mm×21.2 mm, 10 μm, 苏州纳微生物科技有限公司; 250 mm×10 mm, 5 μm, 日本 YMC 公司); 伍丰 LC-100 半制备液相色谱仪 (上海伍丰科学仪器有限公司); 高效液相色谱仪 (江苏汉邦科技有限公司)。乙腈、二氯乙烷、甲醇、石油醚、醋酸乙酯等有机溶剂 (成都力信和化工), 工业级, 重蒸后使用; 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 及薄层色谱硅胶 (GF₂₅₄, 青岛海洋化工厂); 反相 C18 硅胶 (苏州纳微生物科技有限公司); Sephadex LH-20 (GE Healthcare Bio-Sciences AB); MCI (75~150 μm, 三菱化学); 大孔树脂 (D101, 天津允开树脂科技有限公司); 氘代试剂 (美国 Sigma-Aldrich 公司)。

烟管蓟全草采自四川省北川县, 经成都中医药大学王光志教授鉴定为蓟属植物烟管蓟 *C. pendulum* Fisch.。

2 提取与分离

取干燥药材粉末 15 kg, 先后用纯甲醇和 50% 甲醇水在 60 °C 下提取 2 次, 每次 24 h, 合并提取液, 减压浓缩得到浸膏 (1.2 kg)。用蒸馏水 15 L 将浸膏分散均匀, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 每次 15 L。减压浓缩得石油醚部位 (150.8 g)、醋酸乙酯部位 (217.6 g)、正丁醇部位 (134.8 g) 和纯水部位。将纯水部位过大孔树脂, 甲醇-水 (0:100、20:80、40:60、60:40) 梯度洗脱, 经高效液相分析合并为 4 个部分 (SA~SD)。SC 段 (5.23 g) 用 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇-水体系 30:70), 得到 6 个亚组分 (SC1~SC6)。SC3 (350 mg) 经反相制备高效液相色谱, 以乙腈-水 (23:77, 体积流量 30 mL/min) 为流动相制备得到化合物 **1** (30 mg) 和 **2** (92 mg)。SC4 (75 mg) 经反相制备高效液相色谱, 以乙腈-水 (23:77, 体积流量 10 mL/min) 为流动相制备分离得到化合物 **3** (6 mg)。SC5 (140 mg) 经反相制备高效液相色谱, 以乙腈-水 (23:77, 体积流量 10 mL/min) 为流动相制备得到化合物 **4** (12 mg) 和 **5** (4 mg)。

正丁醇部分减压浓缩升华得化合物 **6** (200.2 mg), 其余部分经 MCI 柱色谱, 甲醇-水 (0:100、20:80、40:60、60:40、80:20、100:0) 梯度洗脱, 经 TLC 分析合并为 5 个部分 (ZA~ZE)。ZB 段 (13.8 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯乙烷-甲醇体系梯度洗脱 (20:1~0:1), 经 TLC 分析合并为 3 个部分 (ZB1~ZB3)。ZB2 以乙腈-水 (15:85, 体积流量 30 mL/min) 为流动相得到化合物 **7** (30 mg)、**8** (18.5 mg) 和 **9** (40.1 mg)。ZB3 (3.5 g) 先后用 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱)、反相制备高效液相色谱 (乙腈-水 18:82, 体积流量 30 mL/min) 得化合物 **10** (4 mg)、**11** (60.3 mg) 和 **12** (12.2 mg)。ZC 段 (10.8 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯乙烷-甲醇体系梯度洗脱 (1:0~0:1), 经 TLC 分析合并为 5 个部分 (ZC1~ZC5)。ZC3 (1.5 g) 先后用 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱)、反相制备高效液相色谱 (乙腈-水 18:82, 体积流量 30 mL/min) 得化合物 **13** (120 mg)、**14** (8 mg)、**15** (11 mg) 和 **16** (6 mg)。ZC2 (300 mg) 和 ZC4 (125 mg) 经反相制备高效液相色谱, 以乙腈-水 (35:65, 体积流量 30 mL/min) 为流动相制备得化合物 **17** (12 mg), 以乙腈-水 (32:68, 体积流量 30 mL/min) 为流动相制备得到化合物 **18** (8 mg)。

醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱, 以二氯乙烷-甲醇体系梯度洗脱 (1:0~2:1), 经 TLC 分析合并为 5 个部分 (YA~YE)。YA 析出沉淀 (5.3 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (二氯乙烷-甲醇 1:1) 得化合物 **19** (400.5 mg) 和 **20** (1.6 g)。YA 段母液 (10.3 g) 先后经 Sephadex LH-20 柱色谱 (二氯乙烷-甲醇 1:1)、反相制备高效液相色谱, 乙腈-水 (30:70, 体积流量 30 mL/min) 为流动相制备得化合物 **21** (10.3 mg)、**22** (12.1 mg) 和 **23** (52.5 mg)、**24** (150.6 mg)。YB 段 (30.4 g) 先后经硅胶柱色谱, Sephadex LH-20 柱色谱 (二氯乙烷-甲醇 1:1) 得到化合物 **25** (200.3 mg)。YD 段 (44.3 g) 经反相柱色谱, 甲醇-水体系梯度洗脱 (10:90~60:40), 分别得到 5 个部分 (YD1~YD5)。YD2 (10.2 g) 析出沉淀得到化合物 **26** (3.5 g)。YD4 段 (7.5 g) 析出沉淀得到化合物 **27** (2.1 g), 后经 Sephadex LH-20 柱色谱 (二氯乙烷-甲醇 1:1) 得化合物 **28** (1.7 g)。YD5 段 (15.6 g) 先后经硅胶柱色谱, 反相制备高效液相色谱, 乙腈-水 (50:50, 体积流量 30 mL/min) 为流动相制备得到化合物 **29** (51.2 mg) 和 **30** (45.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 581.58 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, D_2O) δ : 6.53 (2H, s, H-2, 6), 6.45 (2H, s, H-2', 6'), 4.83 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, Glu-H-1''), 4.56 (1H, brs, H-7), 4.49 (1H, brs, H-7'), 4.02 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.87 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.67 (6H, brs, 3',5'-OCH₃), 3.62 (6H, brs, 3,5-OCH₃), 2.90 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, D_2O) δ : 152.5 (C-3, 5), 147.7 (C-3', 5'), 137.9 (C-4), 133.7 (C-4'), 132.9 (C-1), 131.7 (C-1'), 103.4 (C-2, 6), 103.0 (C-2', 6'), 102.7 (C-1''), 85.7 (C-7), 85.4 (C-7'', 5''), 76.2 (C-3''), 75.6 (C-2''), 73.6 (C-9, 9'), 69.1 (C-4''), 60.3 (C-6''), 56.1, 56.0 (3,3',5,5'-OCH₃), 53.4 (C-8), 53.1 (C-8'')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为丁香树脂素-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **2**: 无色结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 551.35 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.10 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.88 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.81 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.73 (1H, brs, H-6'), 6.70 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.69 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 4.89 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''), 3.82 (9H, s, 2,3,3'-OMe), 3.10~3.30 (4H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 180.3 (C-9'), 150.6 (C-4'), 150.5 (C-4), 149.1 (C-3), 147.1 (C-3'), 133.3 (C-1), 131.7 (C-1'), 124.1 (C-6'), 122.2 (C-6), 117.7 (C-2'), 115.8 (C-5), 113.8 (C-2), 113.1 (C-5'), 102.8 (C-1''), 78.1 (C-3''), 77.8 (C-5''), 77.2 (C-8'), 74.8 (C-2''), 71.7 (C-9), 71.3 (C-4''), 62.4 (C-6''), 56.7 (3'-OMe), 56.5 (3-OMe), 56.5 (2-OMe), 44.4 (C-8), 41.8 (C-7'), 32.1 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为络石苷。

化合物 **3**: 黄色固体。ESI-MS m/z : 477.12 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.99 (1H, s, 5-OH), 7.96 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.07 (1H, s, H-8), 6.95 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-3), 5.32 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''), 3.76 (3H, s, 6-OMe), 3.14~3.50 (4H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 182.8 (C-4), 170.5 (C-6''), 164.8 (C-2), 161.8 (C-4'), 156.4 (C-7), 153.1 (C-5), 152.6 (C-9), 132.9 (C-6), 129.0 (C-2', 6'), 121.5 (C-1'), 116.5 (C-3', 5'), 106.3 (C-10), 103.1 (C-3), 99.9 (C-1''), 94.4 (C-8), 76.3 (C-3''), 75.9 (C-5''), 73.3 (C-2''), 71.7 (C-4''), 60.8 (6-OMe)。以上数据与文献

报道数据基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为高车前素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖醛酸。

化合物 **4**: 黄色固体。ESI-MS m/z : 447.37 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 7.95 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.86 (2H, brs, H-6, 3), 6.47 (1H, s, H-8), 5.26 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-1''), 3.26~3.50 (4H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.5 (C-4), 170.7 (C-6''), 164.8 (C-2), 162.9 (C-7), 161.9 (C-5), 161.6 (C-4'), 157.4 (C-9), 129.1 (C-2', 6'), 121.4 (C-1'), 116.5 (C-3', 5'), 105.9 (C-10), 103.6 (C-3), 99.8 (C-1''), 99.6 (C-6), 95.1 (C-8), 76.1 (C-3''), 75.8 (C-5''), 73.2 (C-2''), 71.7 (C-4'')。以上数据与文献报道的数据一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为芹菜素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖醛酸。

化合物 **5**: 黄色固体。ESI-MS m/z : 463.40 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.90 (1H, s, 5-OH), 8.08 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 7.21 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 7.06 (1H, s, H-8), 7.00 (1H, s, H-3), 5.04 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.78 (3H, s, 4'-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.4 (C-4), 163.6 (C-2), 162.3 (C-4'), 151.4 (C-9), 149.1 (C-5), 146.6 (C-7), 130.5 (C-6), 128.3 (C-2', 6'), 122.9 (C-1'), 114.6 (C-3', 5'), 105.9 (C-10), 103.1 (C-3), 101.1 (C-1''), 94.1 (C-8), 77.3 (C-3''), 75.8 (C-5''), 73.1 (C-2''), 69.7 (C-4''), 60.6 (C-6''), 55.6 (4'-OMe)。以上数据与文献报道数据一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为 stachannin A。

化合物 **6**: 白色固体。ESI-MS m/z : 145.12 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.87 (2H, s, H-2, 3), 3.82 (6H, s, OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 167.8 (C-1, 4), 132.5 (C-2, 3), 52.3 (1', 2'-OMe)。以上数据与文献报道的数据一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为顺丁烯二酸二甲酯。

化合物 **7**: 灰白色粉末。ESI-MS m/z : 369.35 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, D₂O) δ : 7.21 (1H, s, H-7'), 6.89 (2H, brs, H-2', 6'), 6.78 (1H, brs, H-5'), 5.98 (1H, brs, H-8'), 5.05 (1H, brs, H-3), 4.05 (1H, brs, H-5), 3.57 (1H, m, H-4), 3.56 (3H, s, OMe), 1.70~2.01 (4H, m, H-2, 6); ^{13}C -NMR (100 MHz, D₂O) δ : 175.2 (C-7), 168.2 (C-9'), 147.1 (C-4'), 146.2 (C-7'), 144.2 (C-3'), 126.6 (C-1'), 122.6 (C-6'), 115.9 (C-5'), 114.9 (C-2'), 113.9 (C-8'), 74.6 (C-1), 70.7

(C-4), 70.6 (C-3), 68.5 (C-5), 51.7 (OMe), 36.2 (C-6), 34.8 (C-2)。以上数据与文献报道数据一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为绿原酸甲酯。

化合物 **8**: 淡黄色液体。ESI-MS m/z : 369.34 $[M+H]^+$; 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.49 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.04 (1H, brs, H-2'), 6.99 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5'), 6.26 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 4.72 (1H, dd, $J = 6.8, 2.8$ Hz, H-4), 4.07 (1H, m, H-5), 3.95 (1H, m, H-3), 3.61 (3H, s, OMe), 1.77~2.11 (4H, m, H-2, 6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.2 (C-7), 166.7 (C-9'), 148.9 (C-4'), 146.1 (C-7'), 145.4 (C-3'), 125.9 (C-1'), 121.7 (C-6'), 115.8 (C-5'), 114.7 (C-2'), 114.5 (C-8'), 75.6 (C-4), 73.5 (C-1), 65.2 (C-5), 64.4 (C-3), 51.7 (OMe), 40.5 (C-2), 38.0 (C-6)。以上数据与文献报道的数据一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 4-*O*-咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 461.40 $[M-H]^-$; 1H -NMR (700 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 7.95 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.02 (1H, s, H-8), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.86 (1H, s, H-3), 5.11 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 3.90 (3H, s, 6-OMe), 3.31~3.53 (4H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (175 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.3 (C-4), 164.2 (C-2), 161.3 (C-4'), 156.4 (C-9), 152.4 (C-5), 152.4 (C-7), 132.5 (C-6), 128.5 (C-2', 6'), 121.1 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 105.7 (C-10), 102.7 (C-3), 100.1 (C-1''), 94.3 (C-8), 77.2 (C-5''), 76.7 (C-3''), 73.1 (C-2''), 69.6 (C-4''), 60.6 (C-6''), 60.3 (6-OMe)。以上数据与文献报道数据一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为高车前昔。

化合物 **10**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 479.40 $[M+H]^+$; 1H -NMR (700 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.44 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-5'), 7.41 (1H, brs, H-2'), 6.96 (1H, s, H-3), 6.88 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-6'), 6.72 (1H, s, H-8), 5.13 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1''), 3.75 (3H, s, 6-OMe), 3.41~3.58 (4H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (176 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.1 (C-4), 172.6 (C-2), 156.4 (C-9), 153.2 (C-7), 152.6 (C-5), 150.9 (C-4'), 146.0 (C-3'), 133.0 (C-6), 121.4 (C-1'), 119.1, (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.3 (C-2'), 106.6 (C-10), 102.5 (C-3), 100.1 (C-1''), 94.6 (C-8), 77.26 (C-5''), 76.70 (C-4''), 73.2 (C-2''), 69.5 (C-3''), 60.6 (C-6''), 60.3 (6-OMe)。以上数据与文献报道的数据一致^[15], 故

鉴定化合物 **10** 为假荆芥属苷。

化合物 **11**: 白色固体。ESI-MS m/z : 373.37 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.77 (2H, s, H-3, 5), 6.56 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-1'), 6.3 (1H, dt, $J = 15.8, 5.61$ Hz, H-2'), 4.66 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''), 3.87 (6H, s, 3, 5-OMe), 3.01~3.32 (4H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 152.9 (C-2, 6), 134.4 (C-1), 133.9 (C-4), 129.8 (C-1'), 128.6 (C-2'), 103.9 (C-3, 5), 103.9 (C-1''), 76.9 (C-5'), 76.4 (C-3'), 74.3 (C-2'), 69.9 (C-4'), 62.1 (C-6'), 61.1 (C-3'), 55.6 (3, 5-OMe)。以上数据与文献报道的数据一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为刺五加苷 B。

化合物 **12**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 299.10 $[M-H]^-$; 1H -NMR (700 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.96 (1H, s, H-2), 6.70 (2H, s, H-4, 6), 2.59 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (176 MHz, DMSO- d_6) δ : 145.3 (C-5), 145.0 (C-3), 130.7 (C-1), 124.1 (C-6), 117.9 (C-2), 115.6 (C-4), 102.7 (C-1'), 77.8 (C-3'), 76.6 (C-5'), 73.9 (C-2'), 70.4 (C-4'), 63.0 (C-8), 61.6 (C-6'), 38.9 (C-7)。以上数据与文献报道的数据一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 3,5-二羟基苯乙醇-3-O- β -D-葡萄糖。

化合物 **13**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 297.29 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.08 (1H, s, 5-OH), 7.93 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2', 6'), 7.20 (1H, s, H-3), 6.92 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-8), 6.60 (1H, s, H-6), 3.80 (3H, s, 7-OMe), 3.75 (3H, s, 4'-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.1 (C-4), 167.3 (C-7), 163.6 (C-2), 161.4 (C-5), 159.8 (C-4'), 158.4 (C-9), 128.8 (C-2', 6'), 122.6 (C-1'), 114.2 (C-3', 5'), 104.8 (C-10), 103.1 (C-3), 98.8 (C-6), 92.8 (C-8), 55.8 (4', 7-OMe)。以上数据与文献报道的数据一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为芹菜素二甲醚。

化合物 **14**: 无色方晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 417.15 $[M-H]^-$; 1H -NMR (700 MHz, CD₃OD) δ : 6.60 (4H, s, H-2', 2'', 6', 6''), 4.61 (2H, s, H-2, 6), 4.16 (2H, m, H-4a, 8a), 3.86 (12H, s, 3', 3'', 5', 5''-OMe), 3.16 (2H, brs, H-1, 5); ^{13}C -NMR (176 MHz, CD₃OD) δ : 148.2 (C-3', 3'', 5', 5''), 135.2 (C-4', 4''), 132.0 (C-1', 1''), 104.2 (C-2', 2'', 6', 6''), 85.9 (C-2, 6), 71.4 (C-4, 8), 56.5 (3', 3'', 5', 5''-OMe), 54.0 (C-1, 5)。以上数据与文献报道的数据一致^[18], 故鉴定化合物 **14**

为丁香脂素。

化合物 **15**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 417.20 $[M-H]^-$; 1H -NMR (700 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.61 (2H, s, H-2, 6), 6.59 (2H, s, H-2', 6'), 4.76 (1H, d, $J = 6.1$ Hz, H-7'a), 4.31 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-7'b), 4.09 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-9a), 3.68~3.80 (3H, m, H-9b, 9'a, 9'b), 3.75 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OMe), 3.09 (1H, m, H-8'), 2.82 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (176 MHz, DMSO- d_6) δ : 148.6 (C-3, 5), 148.5 (C-3', 5'), 135.4 (C-1), 134.7 (C-4), 131.7 (C-4'), 129.5 (C-1'), 104.4 (C-2, 6), 103.4 (C-2', 6'), 87.7 (C-7), 82.0 (C-7'), 70.7 (C-9), 69.2 (C-9'), 58.1 (3, 5, 3', 5'-OMe), 54.8 (C-8), 49.5 (C-8')。以上数据与文献报道的数据一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为鹅掌楸树脂醇 A。

化合物 **16**: 白色针晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 221.10 $[M-H]^-$; 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.40 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.02 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.96 (1H, dd, $J = 8.2, 1.91$ Hz, H-6), 6.74 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.14 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 1.98 (3H, s, -CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.2 (-OAc), 165.8 (C-9), 148.3 (C-3), 145.5 (C-4), 144.9 (C-7), 125.5 (C-1), 123.0 (C-6), 121.3 (C-5), 115.7 (C-8), 114.7 (C-2), 22.8 (-CH₃)。以上数据与文献报道的数据一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为 4-O-乙酰基咖啡酸。

化合物 **17**: 无色结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 387.41 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.83 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.74 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 6.67 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 6.67 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.64 (1H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, H-6), 6.54 (1H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, H-6'), 3.95 (2H, d, $J = 9.1$ Hz, H-9), 3.77 (6H, s, 3, 4-OMe), 3.75 (3H, s, 3'-OMe), 3.10 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-7'a), 2.83 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-7'b), 2.62 (1H, dd, $J = 13.5, 4.1$ Hz, H-7a), 2.40 (1H, dd, $J = 13.5, 10.2$ Hz, H-7b), 2.35 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.2 (C-9'), 149.1 (C-3), 147.7 (C-4), 147.4 (C-3'), 145.3 (C-4'), 132.1 (C-1), 126.8 (C-1'), 122.7 (C-6'), 120.8 (C-6), 114.7 (C-5'), 113.5 (C-2'), 112.4 (C-2), 111.7 (C-5), 76.0 (C-8'), 70.4 (C-9), 55.1 (3'-OMe), 55.1 (4-OMe), 55.0 (3-OMe), 43.1 (C-8), 40.5 (C-7'), 30.8 (C-7)。以上数据与文献报道的数据一致^[21], 故鉴定化合物 **17** 为络石苷元。

化合物 **18**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 411.16 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.51 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-3'), 7.03 (1H, brs, H-5'), 6.93 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-9'), 6.77 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8'), 6.21 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-2'), 5.28 (1H, m, H-5), 4.15 (1H, brs, H-3), 4.08 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-8), 3.76 (1H, brs, H-4), 2.18 (3H, m, H-2a, 6), 2.15 (1H, dd, $J = 6.3, 13.5$ Hz, H-2b), 1.58 (2H, m, H-9), 1.34 (2H, m, H-10), 0.87 (3H, m, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 175.0 (C-7), 168.2 (C-1'), 149.7 (C-7'), 147.2 (C-3'), 146.7 (C-6'), 127.5 (C-4'), 122.9 (C-9'), 116.4 (C-8'), 115.2 (C-2'), 114.9 (C-5'), 75.9 (C-1), 72.5 (C-4), 72.0 (C-5), 70.3 (C-3), 66.4 (C-8), 37.9 (C-6), 37.7 (C-2), 31.5 (C-9), 20.0 (C-10), 13.9 (C-11)。以上数据与文献报道的数据一致^[22], 故鉴定化合物 **18** 为 5-*O*-咖啡酰基奎宁酸丁酯。

化合物 **19**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 299.26 $[M-H]^-$; 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 7.92 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-8), 6.59 (1H, s, H-3), 3.75 (3H, s, 6-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 182.1 (C-4), 163.8 (C-2), 161.3 (C-4'), 157.2 (C-7), 152.6 (C-5), 152.4 (C-9), 131.5 (C-6), 128.4 (C-2', 6'), 121.3 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 106.2 (C-10), 102.4 (C-3), 94.3 (C-8), 59.7 (6-OMe)。以上数据与文献报道的数据一致^[23], 故鉴定化合物 **19** 为高车前素。

化合物 **20**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 315.29 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 7.96 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.92 (1H, s, H-3), 6.85 (1H, s, H-8), 3.93 (3H, s, 7-OMe), 3.73 (3H, s, 6-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 182.1 (C-4), 164.0 (C-2), 161.3 (C-4'), 158.3 (C-7), 152.6 (C-9), 152.0 (C-5), 131.9 (C-6), 128.4 (C-2', 6'), 121.0 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 105.9 (C-10), 102.6 (C-3), 91.6 (C-8), 60.0 (6-OMe), 56.4 (7-OMe)。以上数据与文献报道数据一致^[24], 故鉴定化合物 **20** 为蒽黄素。

化合物 **21**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 585.23 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.86 (1H, brs, H-2''), 6.84 (1H, brs, H-2'), 6.71 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-6'), 6.67 (1H, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-5''), 6.63 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6''), 6.59

(2H, s, H-2, 6), 4.74 (1H, q, $J = 3.5$ Hz, H-7''), 4.60 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-7) 4.56 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-7'), 4.10 (2H, m, H-9a, 9'a), 4.05 (1H, m, H-8''), 3.76 (3H, s, H-3''), 3.74 (6H, s, H-3, 5), 3.72 (3H, s, H-3'), 3.34 (1H, m, H-9''b); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 153.1 (C-3), 153.1 (C-5), 148.0 (C-3'), 147.4 (C-3'), 146.4 (C-4'), 145.8 (C-4''), 137.3 (C-1), 135.2 (C-4), 133.8 (C-1''), 132.6 (C-1'), 119.8 (C-6''), 119.1 (C-6'), 115.6 (C-5'), 115.1 (C-5''), 114.4 (C-2''), 110.9 (C-2'), 103.7 (C-2, 6), 87.5 (C-8''), 85.6 (C-7'), 85.6 (C-7), 72.5 (C-7''), 71.7 (C-9), 71.4 (C-9'), 60.3 (C-9''), 56.4 (3, 5-OMe), 56.1 (3'-OMe), 55.9 (3''-OMe), 54.3 (C-8), 53.9 (C-8')。以上数据与文献报道的数据一致^[25], 故鉴定化合物 **21** 为 (7*R*,7'*R*,7''*R*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4''-dihydroxy-3,3',3'',5-tetramethoxy-7,9':7',9-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesqueneolignan-7'',9'-diol。

化合物 **22**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 585.23 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.96 (1H, brs, H-2'') 6.89 (1H, brs, H-2'), 6.78 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-6'), 6.74 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.72 (1H, s, H-5''), 6.68 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6''), 6.64 (2H, s, H-2, 6), 4.74 (1H, t, $J = 4.3$ Hz, H-7''), 4.65 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-7) 4.61 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-7'), 4.15 (2H, m, H-9a, 9'a), 4.09 (1H, m, H-8''), 3.76 (3H, s, H-3''), 3.74 (6H, s, H-3, 5), 3.72 (3H, s, H-3'), 3.62 (1H, m, H-9''a); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 152.5 (C-3), 152.5 (C-5), 147.5 (C-3'), 146.9 (C-3'), 146.0 (C-4'), 145.3 (C-4''), 136.9 (C-1), 135.3 (C-4), 133.0 (C-1''), 132.2 (C-1'), 119.1 (C-6''), 118.7 (C-6'), 115.1 (C-5'), 114.6 (C- (C-5''), 110.9 (C-2''), 110.4 (C-2'), 103.2 (C-2, 6), 87.1 (C-8''), 85.1 (C-7'), 85.1 (C-7), 71.4 (C-7''), 71.2 (C-9), 71.0 (C-9'), 60.2 (C-9''), 56.0 (3, 5-OMe), 55.6 (3'-OMe), 55.5 (3''-OMe), 53.8 (C-8), 53.4 (C-8')。以上数据与文献报道的数据一致^[25], 故鉴定化合物 **22** 为 (7*R*,7'*R*,7''*S*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4''-dihydroxy-3,3',3'',5-tetramethoxy-7,9':7',9-diepoxy-4,8''-oxy-8,8'-sesqueneolignan-7'',9'-diol。

化合物 **23**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 477.41 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 8.05 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 7.03 (1H, s, H-8), 6.94 (1H, s, H-3), 5.12 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1''), 3.86

(3H, s, 4'-OMe), 3.75 (3H, s, 6-OMe), 3.71 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-6''a), 3.51 (1H, m, H-6''b), 3.21~3.49 (4H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182 (C-4), 163.7 (C-2), 162.4 (C-4'), 156.2 (C-7), 152.4 (C-5), 152.0 (C-9), 132.5 (C-6), 128.8 (C-2', 6'), 122.6 (C-1'), 114.5 (C-3', 5'), 105.8 (C-10), 103.3 (C-3), 99.9 (C-1''), 94.3 (C-8), 76.3 (C-3''), 73.8 (C-5''), 73.0 (C-2''), 69.7 (C-4''), 63.3 (C-6'') 60.2 (6-OMe) 55.5 (4'-OMe)。以上数据与文献报道的数据一致^[26], 故鉴定化合物 **23** 为 linaroside。

化合物 **24**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 623.56 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 7.16 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.95 (1H, s, H-3), 6.94 (1H, s, H-8), 5.12 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-1''), 4.56 (1H, m, H-1'''), 3.86 (3H, s, 4'-OMe), 3.76 (3H, s, 6-OMe), 1.05 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.4 (C-4), 164.1 (C-2), 162.5 (C-4'), 156.6 (C-9), 152.6 (C-7), 152.3 (C-5), 132.8 (C-6), 128.5 (C-2', 6'), 122.8 (C-1'), 115.0 (C-3', 5'), 106.1 (C-10), 103.5 (C-3), 100.1 (C-1'', 1'''), 94.5 (C-8), 76.6 (C-3''), 76.5 (C-5''), 73.4 (C-2''), 72.1 (C-4''), 71.1 (C-3'''), 70.8 (C-2'''), 69.7 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 66.1 (C-6''), 60.3 (6-OMe), 55.8 (4'-OMe), 18.1 (C-6''')。以上数据与文献报道的数据一致^[27], 故鉴定化合物 **24** 为大蓟苷。

化合物 **25**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 285.25 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 8.03 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.10 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 4'-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.6 (C-4), 169.7 (C-7), 162.3 (C-2), 162.0 (C-4'), 161.3 (C-5), 157.8 (C-9), 128.1 (C-2', 6'), 121.4 (C-1'), 114.4 (C-3', 5'), 103.2 (C-3), 101.6 (C-10), 100.0 (C-6), 95.0 (C-8), 55.4 (4'-OMe)。以上数据与文献报道的数据一致^[28], 故鉴定化合物 **25** 为金合欢素。

化合物 **26**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 477.43 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.86 (1H, s, 5-OH), 8.08 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 7.20 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.99 (1H, s, H-8), 6.97 (1H, s, H-3), 5.39 (1H, d, J = 4.7 Hz, H-1''), 3.93

(3H, s, 7-OMe), 3.73 (3H, s, 6-OMe), 3.51~3.70 (4H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.3 (C-4), 163.4 (C-2), 160.2 (C-4'), 158.7 (C-7), 152.6 (C-9), 152.0 (C-5), 131.9 (C-6), 128.2 (C-2', 6'), 123.9 (C-1'), 116.6 (C-3', 5'), 105.2 (C-10), 103.6 (C-3), 99.8 (C-1''), 91.1 (C-8), 77.2 (C-5''), 76.5 (C-3''), 73.2 (C-2''), 69.7 (C-4''), 60.6 (C-6''), 60.0 (6-OMe), 56.5 (7-OMe)。以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **26** 为滨蓟黄苷。

化合物 **27**: 白色固体。ESI-MS m/z : 577.84 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.32 (1H, m, H-6), 4.20 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 3.64 (1H, d, J = 10.01 Hz, H-6a), 3.52 (1H, td, J = 8.2, 5.22 Hz, H-3), 3.47 (1H, m, H-6b), 3.14 (1H, dd, J = 8.6, 8.3 Hz, H-3'), 3.06 (1H, m, H-5'), 3.01 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-4'), 2.93 (1H, m, H-2'), 2.33 (1H, m, H-4), 1.26 (1H, m, H-23), 0.94 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, d, J = 6.3 Hz, H-21), 0.80 (9H, t, J = 6.9 Hz, H-26, 27, 29), 0.64 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 142.0 (C-5), 122.8 (C-6), 102.4 (C-1'), 79.5 (C-3), 78.9 (C-3'), 78.3 (C-5'), 75.8 (C-2'), 72.4 (C-4'), 63.5 (C-6'), 57.4 (C-14), 56.6 (C-17), 50.9 (C-9), 46.6 (C-24), 42.8 (C-13), 40.6 (C-12), 39.8 (C-4), 37.9 (C-1), 37.5 (C-10), 36.8 (C-20), 34.6 (C-22), 32.6 (C-7), 32.5 (C-8), 30.7 (C-2), 29.8 (C-25), 28.7 (C-16), 26.8 (C-23), 24.9 (C-15), 23.8 (C-28), 21.7 (C-11), 20.4 (C-26), 19.7 (C-27), 19.5 (C-19), 19.4 (C-21), 12.6 (C-18), 12.4 (C-29)。以上数据与文献报道的数据一致^[30], 故鉴定化合物 **27** 为 β -胡萝卜苷。

化合物 **28**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 427.70 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.68 (1H, s, H-29a), 4.58 (1H, s, H-29b), 3.80 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-3), 3.18 (1H, dd, J = 11.2, 4.9 Hz, H-3), 1.68 (3H, brs, H-30), 1.02 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-23), 0.97 (3H, s, H-24), 0.82 (3H, s, H-25), 0.76 (3H, s, H-27); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 150.7 (C-20), 110.2 (C-29), 84.3 (C-3), 60.1 (C-28), 55.9 (C-5), 50.9 (C-9), 49.3 (C-19), 49.3 (C-17), 49.1 (C-18), 42.9 (C-14), 41.2 (C-8), 42.1 (C-1), 40.5 (C-4), 39.9 (C-10), 38.9 (C-13), 34.6 (C-7), 32.3 (C-22), 31.0 (C-21), 30.8 (C-16), 30.5 (C-23), 28.3 (C-2), 27.8 (C-15), 25.8 (C-12), 21.3 (C-11), 19.6 (C-30), 18.8 (C-6), 16.9 (C-25), 16.8 (C-26), 16.4

(C-24), 14.7 (C-27)。以上数据与文献报道数据一致^[31], 故鉴定化合物 **28** 为白桦酯醇。

化合物 **29**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 315.28 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.02 (1H, s, 5-OH), 8.03 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 7.11 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.64 (1H, s, H-8), 3.86 (3H, s, 4'-OMe), 3.75 (3H, s, 6-OMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.5 (C-4), 163.0 (C-2), 161.7 (C-4'), 158.3 (C-7), 152.0 (C-9), 151.7 (C-5), 132.8 (C-6), 128.6 (C-2', 6') 124.1 (C-1'), 114.9 (C-3', 5'), 105.4 (C-10), 102.9 (C-3), 94.2 (C-8), 60.3 (6-OMe), 55.5 (4'-OMe)。以上数据与文献报道的数据一致^[10], 故鉴定化合物 **29** 为柳穿鱼黄素。

化合物 **30**: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 447.43 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.07 (1H, s, 5-OH), 7.95 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3', 5'), 6.90 (1H, s, H-3), 6.87 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, s, H-6), 5.35 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 3.75 (3H, s, 4'-OMe), 3.52~3.69 (4H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.3 (C-4), 163.8 (C-7), 163.0 (C-2), 162.7 (C-9), 161.1 (C-4'), 156.2 (C-5), 128.9 (C-2', 6'), 122.7 (C-1'), 114.9 (C-3', 5'), 105.3 (C-10), 103.8 (C-3), 99.9 (C-1''), 99.8 (C-6), 94.5 (C-8), 77.1 (C-3''), 77.0 (C-5''), 72.9 (C-2''), 69.3 (C-4''), 60.4 (C-6''), 55.5 (4'-OMe)。以上数据与文献报道的数据一致^[32], 故鉴定化合物 **30** 为田蓟苷。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 刘路芳, 马绍宾. 127 蓟属植物的化学成分与药理作用 [J]. 国外医药: 植物药分册, 2005, 20(3): 105-108.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 26-27.
- [3] 陈国良, 李新莉, 石凌刚, 等. 烟管蓟地上部分化学成分研究 [J]. 中药材, 2007, 30(3): 291-294.
- [4] YunChoi H S, Chang I M. Separation and identification of cirsimarins from *Cirsium pendulum* [J]. *Korean J Pharmacognosy*, 1978, 9(3): 250-252.
- [5] Ha I J, Lee M Y, Kwon Y K, et al. Metabolite profiling to discriminate different species and genus from thistles in Korea using liquid chromatography with quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2015, 38(3): 502-510.
- [6] 王芳菲, 李燕, 董海玲, 等. 铁皮石斛中一个新化合物 [J]. 中国药理学杂志, 2010, 45(12): 898-902.
- [7] 高慧敏, 付雪涛, 王智民. 络石藤化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(11): 41-44.
- [8] Lara-Issasi G, Salgado C, Pedraza-Chaverri J, et al. Antimicrobial, antioxidant activities, and HPLC determination of the major components of *Verbena carolina* (Verbenaceae) [J]. *Molecules*, 2019, 24(10): 1970.
- [9] Han X H, Hong S S, Hwang J S, et al. Monoamine oxidase inhibitory components from *Cayratia japonica* [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(1): 13-17.
- [10] Yan S Q, Xie M X, Wang Y J, et al. Semi-synthesis of a series natural flavonoids and flavonoid glycosides from scutellarin [J]. *Tetrahedron*, 2020, 76(8): 130950.
- [11] Álvarez J M, Jorge Z D, Massanet G M. Study of the oxidative cleavage proposed in the biogenesis of transtaganolides/basilolides: Pyran-2-one aromaticity-mediated regioselective control and biogenetic implications [J]. *Eur J Org Chem*, 2020, 2020(11): 1673-1686.
- [12] 李辰. 刺五加抗疲劳活性部位的化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2008.
- [13] 周岳, 曾婷, 李丽梅. 光叶丁公藤酚性成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(9): 1496-1500.
- [14] 卢汝梅, 王肖, 蒙秋艳, 等. 白鹤藤中的 1 个新生物碱 [J]. 中草药, 2018, 49(15): 3572-3575.
- [15] Karim N, Khan I, Abdelhalim A, et al. Molecular docking and anti-amnesic effects of nepitrin isolated from *Rosmarinus officinalis* on scopolamine-induced memory impairment in mice [J]. *Biomed Pharmacother*, 2017, 96: 700-709.
- [16] 晏晨, 汪治, 郝小江. 秃叶黄皮树果实中的水溶性化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(22): 2895-2897.
- [17] Tan C X, Schrader K K, Khan I A, et al. Activities of wogonin analogs and other flavones against *Flavobacterium columnare* [J]. *Chem Biodivers*, 2015, 12(2): 259-272.
- [18] 罗晓磊, 王敏, 肖朝江, 等. 白族药梁王茶化学成分研究 [J]. 中国民族民间医药, 2019, 28(18): 22-25.
- [19] 赵青群, 付辉政, 林凯鹏, 等. 鲜竹沥正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(7): 1891-1897.
- [20] 李娟, 李玮琦, 郑萍, 等. 多枝怪柳中的酚酸类化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(11): 2047-2050.
- [21] Mervai Z, Sólyomváry A, Tóth G, et al. Endogenous enzyme-hydrolyzed fruit of *Cirsium brachycephalum*: Optimal source of the antiproliferative lignan trachelogenin regulating the Wnt/ β -catenin signaling pathway in the SW480 colon adenocarcinoma cell line

- [J]. *Fitoterapia*, 2015, 100: 19-26.
- [22] 张卫东, H A.Thi Bang Tam, 陈万生, 等. 灯盏花中新的酚酸类化合物的结构及活性研究 [J]. 药学学报, 2001, 36(5): 360-363.
- [23] 侯朋艺, 黄健, 孙博航, 等. 新疆雪莲化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(2): 120-123.
- [24] 海萍, 高原, 李蓉涛, 等. 乌药的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(6): 872-875.
- [25] Xiong L, Zhu C G, Li Y R, *et al.* Lignans and neolignans from *Sinocalamus affinis* and their absolute configurations [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(5): 1188-1200.
- [26] Begum S, Wahab A, Siddiqui B S, *et al.* Nematicidal constituents of the aerial parts of *Lantana camara* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(6): 765-767.
- [27] 邹懿, 洪敏, 杨笑芳. 百蕊草化学成分分离 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(7): 74-77.
- [28] 梁琼, 杨胜祥, 况焱, 等. 苦竹嫩茎化学成分的研究 [J]. 中草药, 2015, 46(8): 1125-1128.
- [29] 李春阳, 张平, 袁旭江. 相思子叶化学成分研究 [J]. 广东药学院学报, 2014, 30(1): 24-27.
- [30] 徐菁, 高鸿悦, 马淑丽, 等. 马兰化学成分及生物活性研究 [J]. 中草药, 2014, 45(22): 3246-3250.
- [31] 何小汝, 王雅琪, 徐柳云, 等. 猴子瘰袋化学成分研究 [J]. 世界中医药, 2019, 14(7): 1639-1642.
- [32] 刘丹, 师宁宁, 吴叶红, 等. 冷蒿的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(24): 5090-5098.

[责任编辑 王文倩]