

## 白花败酱的化学成分研究

黄乐怡, 孙煜铮, 陈倩倩, 杜婷婷, 许红涛, 俞桂新\*

上海中医药大学中药研究所, 上海中药标准化研究中心, 上海 200000

**摘要:** 目的 研究白花败酱 *Patrinia villosa* 全草的化学成分。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex-LH 20 凝胶、制备等多种色谱分离技术进行分离纯化, 然后通过波谱数据分析进行结构鉴定。结果 从白花败酱 95%乙醇提取物中分离得到 28 个化合物, 分别鉴定为去甲络石藤苷元 (1)、salicifoliol (2)、pinoresinol (3)、matairesinol (4)、epipinoresinol (5)、boehmenan (6)、(+)-dehydrovomifoliol (7)、(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (8)、loliolide (9)、9-hydroxy-4,6-megastigmadien-3-one (10)、scopoletin (11)、咖啡酸乙酯 (12)、5,7-二羟基-4'-甲氧黄酮醇 (13)、7-ketositosterol (14)、5*α*,8*α*-epidioxyergosta-6,22-dien-3 $\beta$ -ol (15)、stigmast-4-ene-6*α*-ol-3-one (16)、stigmast-4-ene-3,6-diol (17)、2,2'-oxybis(1,4)-di-tert-butylbenzene (18)、kaempferol (19)、*p*-hydroxybenzaldehyde (20)、2'-*O*-(9*Z*,12*Z*,15*Z*-octadecatrienoyl) glyceryl- $\beta$ -*D*-galactopyranoside (21)、protocatechualdehyde (22)、对香豆酸 (23)、对羟基苯甲酸 (24)、5-hydroxy-4-(4-hydroxyphenyl)-2(5*H*)-furanone hydroxybutenolide (25)、马栗树皮素 (26)、绿原酸 (27)、绿原酸甲酯 (28)。结论 化合物 1、2、4~6、8、10~26、28 为首次从白花败酱中分离得到。

**关键词:** 白花败酱; 去甲络石藤苷元; 咖啡酸乙酯; 马栗树皮素; 绿原酸甲酯

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2021)23-7088-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.23.002

## Chemical constituents of *Patrinia villosa*

HUANG Le-yi, SUN Yu-zheng, CHEN Qian-qian, DU Ting-ting, XU Hong-tao, CHOU Gui-xin

Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Institute of Chinese Materia Medica, Shanghai R&D Centre for Standardization of Chinese Medicines, Shanghai 200000, China

**Abstract:** **Objective** To study the chemical constituents from the whole plants of *Patrinia villosa*. **Methods** Chemical constituents were isolated and purified with the help of various chromatographic techniques such as silica gel, ODS, Sephadex-LH 20, Pre-HPLC. The structures of these compounds were identified by spectral data analysis. **Results** Twenty-eight compounds were separated from the ethanol extract of *P. villosa*, which were identified as nortrachelogenin (1), salicifoliol (2), pinoresinol (3), matairesinol (4), epipinoresinol (5), boehmenan (6), (+)-dehydrovomifoliol (7), (3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (8), loliolide (9), 9-hydroxy-4,6-megastigmadien-3-one (10), scopoletin (11), caffeic acid ethyl ester (12), 5,7-dihydroxy 1-4'-methoxyl flavonol (13), 7-ketositosterol (14), 5*α*,8*α*-epidioxyergosta-6,22-dien-3 $\beta$ -ol (15), stigmast-4-ene-6*α*-ol-3-one (16), stigmast-4-ene-3,6-diol (17), 2,2'-oxybis(1,4)-di-tert-butylbenzene (18), kaempferol (19), *p*-hydroxybenzaldehyde (20), 2'-*O*-(9*Z*,12*Z*,15*Z*-octadecatrienoyl) glyceryl  $\beta$ -*D*-galactopyranoside (21), protocatechualdehyde (22), *p*-coumaric acid (23), *p*-hydroxybenzoic acid (24), 5-hydroxy-4-(4-hydroxyphenyl)-2(5*H*)-furanone hydroxybutenolide (25), 6,7-dihydroxy-coumarin (26), chlorogenic acid (27), and methyl chlorogenate (28). **Conclusion** Compounds 1, 2, 4, 5, 6, 8, 10—26, and 28 are isolated from *P. villosa* for the first time.

**Key words:** *Patrinia villosa* (Thunb.) Juss.; nortrachelogenin; caffeic acid ethyl ester; 6,7-dihydroxy-coumarin; methyl chlorogenate

白花败酱又名攀倒甑、苦斋、苦菜, 是败酱科  
败酱属白花败酱 *Patrinia villosa* (Thunb.) Juss. 的干

燥全草, 最早记载于《神农本草经》。《中国药典》  
1977 年版曾将其作为败酱草基原之一收载, 具有清

收稿日期: 2021-03-05

基金项目: 重大新药创制基金 (2019ZX09735-002)

作者简介: 黄乐怡 (1995—), 女, 浙江绍兴人, 硕士研究生, 研究方向为中药化学成分与质量标准研究。

Tel: 17816864355 E-mail: 1049183186@qq.com

\*通信作者: 俞桂新, 男, 研究员, 从事中药化学成分与质量标准研究。E-mail: chouguixinzyb@126.com

热解毒、消痈排脓、利湿止痛的功效。可用于治疗肝炎、肺痈脓、结核瘰癧、肠炎、痈肿疔疮、扁桃体炎、目赤红肿等<sup>[1]</sup>。白花败酱广泛分布于全国各地，根茎及根有陈腐臭味，其全草作为败酱的药材来源之一，民间也常以嫩苗作蔬菜食用，也作猪饲料用<sup>[2]</sup>。白花败酱中主要有三萜类、环烯醚萜类、木脂素类、黄酮类、甾醇类、挥发油类<sup>[3-5]</sup>等化学成分，经研究发现白花败酱挥发物中含量较高的异戊酸与 3-甲基戊酸可能是白花败酱叶独特陈酱气的主要气味源<sup>[6]</sup>。其提取物和主要成分具有抗菌<sup>[7]</sup>、抗炎<sup>[8]</sup>、抗氧化<sup>[9]</sup>、抗肿瘤<sup>[10]</sup>等活性。为了充分开发和利用白花败酱资源，探寻其活性物质基础，本实验利用多种色谱分离技术对白花败酱的二氯甲烷及醋酸乙酯部位进行研究，分离纯化得到 28 个化合物，分别鉴定为去甲络石藤苷元 (nortrachelogenin, **1**)、salicifoliol (**2**)、pinoresinol (**3**)、matairesinol (**4**)、epipinoresinol (**5**)、boehmenan (**6**)、(+)-dehydrovomifoliol (**7**)、(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (**8**)、loliolide (**9**)、9-hydroxy-4,6-megastigmadien-3-one (**10**)、scopoletin (**11**)、咖啡酸乙酯 (caffeic acid ethyl ester, **12**)、5,7-二羟基-4'-甲氧黄酮醇 (5,7-dihydroxyl-4'-methoxyl flavonol, **13**)、7-ketositosterol (**14**)、5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epidioxyergosta-6,22-dien-3 $\beta$ -ol (**15**)、stigmast-4-ene-6 $\alpha$ -ol-3-one (**16**)、stigmast-4-ene-3,6-diol (**17**)、2,2'-oxybis(1,4)-di-tert-butylbenzene (**18**)、kaempferol (**19**)、*p*-hydroxybenzaldehyde (**20**)、2'-*O*-(9*Z*,12*Z*,15*Z*-octadecatrienoyl)glyceryl- $\beta$ -*D*-galactopyranoside, (**21**)、protocatechualdehyde (**22**)、对香豆酸 (*p*-coumaric acid, **23**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **24**)、5-hydroxy-4-(4-hydroxyphenyl)-2(5*H*)-furanone hydroxybutenolide (**25**)、马栗树皮素 (6,7-dihydroxy-coumarin, **26**)、绿原酸 (chlorogenic acid, **27**)、绿原酸甲酯 (methyl chlorogenate, **28**)。其中化合物 **1**、**2**、**4**~**6**、**8**、**10**~**26**、**28** 为首次从白花败酱中分离得到。

## 1 仪器与材料

Bruker AVANCE-III (400、600 MHz) 型核磁共振波谱仪；TU-1901 型紫外可见分光光度计；Waters UPLC Premier Q-TOF 质谱仪；岛津 LC-20A 型高效液相色谱仪 (岛津，日本)；Agilent 1260 制备型高效液相色谱仪 (Pre-HPLC，安捷伦，美国，体积流量 10 mL/min)；中压液相色谱仪 (MPLC，

Grace，美国，体积流量 6 mL/min)；制备色谱柱 (Shiseido Capcellpak C<sub>18</sub>，250 mm×20 mm，5  $\mu$ m，资生堂，日本)；MCI gel CHP20P (75~150  $\mu$ m，三菱化学有限公司，日本)；凝胶 Sephadex LH-20 (25~100  $\mu$ m，通用电器医疗集团，美国)；YMC gel ODS-AQ (50  $\mu$ m，YMC 有限公司，日本)；柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目，青岛海洋化工厂)，薄层色谱及制备型薄层色谱 HSGF<sub>254</sub> 硅胶板 (烟台江友硅胶开发有限公司，中国)；CD<sub>3</sub>OD、CDCl<sub>3</sub>、C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N (Cambridge Isotope Laboratories，美国)；乙腈、甲醇 (Dikma 公司，色谱级，美国)；薄层色谱用分析纯有机试剂为国药集团上海化学试剂公司生产；柱色谱用石油醚、醋酸乙酯、二氯甲烷、甲醇为上海润捷化学试剂有限公司生产的工业用有机试剂。

实验用白花败酱全草采自安徽，并由上海中医药大学吴力宏研究员鉴定为白花败酱 *P. villosa* (Thunb.) Juss. 的全草，凭证标本 (BHB20180807) 保存于上海中医药大学中药研究所。

## 2 提取与分离

干燥的白花败酱全草 15 kg，粉碎成粗粉，用 95%乙醇室温渗漉提取，减压浓缩得总浸膏约 4 kg。将白花败酱总浸膏混悬于水中，依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取，减压回收溶剂后得到不同极性的萃取部位 (A~D)。

二氯甲烷部位 (B: 316 g) 与等量硅胶 (100~200 目) 拌样后经 8 倍量硅胶装填的硅胶柱色谱 (120 cm×25 cm)，石油醚-醋酸乙酯系统 (100:1~0:1) 不同比例梯度洗脱得到 B-1~B-12。B-10 (12.6 g) 经硅胶色谱柱，以石油醚-醋酸乙酯 (20:10:1) 不同比例梯度洗脱得到 B-10-1~B-10-17，B-10-14~B-10-16 分别经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱，石油醚-二氯甲烷-甲醇 (5:5:1) 洗脱和制备液相 15%乙腈等度分离得到化合物 **1** (17 mg)、**2** (3 mg)、**3** (10 mg)、**4** (5 mg)、**5** (8 mg)、**6** (50 mg)、**7** (13 mg)、**8** (15 mg)、**9** (30 mg)、**10** (21 mg)、**11** (35 mg)。B-10-13 经过中压色谱柱，水-甲醇 (4:1~0:1) 梯度洗脱得 B-10-13-1~B-10-13-20，B-10-13-5、B-10-13-10 经制备液相色谱，30%~95%乙腈洗脱纯化得到化合物 **12** (5 mg)、**13** (5 mg)。B-10-13-18 经 Sephadex LH-20 凝胶二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱后反复过硅胶色谱柱色谱，再经制备薄层，二氯甲烷-醋酸乙酯 (15:1) 二次展

开纯化得到化合物 **14** (6 mg)、**15** (4 mg)、**16** (6 mg)。B-11 经 MCI 柱, 水-甲醇 (1:9~0:1) 梯度洗脱得 B-11-1~B-11-10, B-11-8 在甲醇中重结晶得化合物 **17** (5 mg)。醋酸乙酯部位 (C: 110 g) 经硅胶色谱, 石油醚-二氯甲烷-甲醇 (5:1:0~0:1:0~0:0:1) 梯度洗脱得到 C-1~C-10。C-10 经 MCI 柱, 水: 甲醇 (1:19~0:1) 梯度洗脱得 C-10-1~C-10-9, C-2 在二氯甲烷中重结晶得化合物 **18** (4 mg)。C-5 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇-水 (1:1) 洗脱和制备液相 5%~95% 乙腈分离纯化得到化合物 **19** (5 mg)、**20** (15 mg)。C-10-9 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、中压色谱柱[水-甲醇 (1:1~0:1)] 及制备液相 45% 乙腈等度分离得化合物 **21** (3 mg)。C-8 反复过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱水-甲醇 (0:1~1:0) 洗脱后在甲醇中重结晶得化合物 **22** (13 mg)、**23** (75 mg)、**24** (25 mg)、**25** (4 mg)、**26** (7 mg), C-10-3 经中压色谱柱, 水-甲醇 (9:1~0:1) 梯度洗脱得到 C-10-3-1~C-10-3-6, C-10-3-4 反复过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱后经制备液相 10% 乙腈等度洗脱纯化得到化合物 **27** (110 mg)、**28** (78 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末;  $UV \lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 281; HR-ESI-MS  $m/z$ : 375.143 5  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.70 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.70 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.69 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.67 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.59 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6'), 6.57 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6), 3.97 (2H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-9), 3.81 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.12 (1H, d,  $J = 13.7$  Hz, H-7' $\alpha$ ), 2.85 (1H, d,  $J = 13.7$  Hz, H-7' $\beta$ ), 2.78 (1H, dd,  $J = 13.4, 4.8$  Hz, H-7), 2.47 (1H, dd,  $J = 13.4, 9.5$  Hz, H-7), 2.44 (1H, m, H-8);  $^{13}C$ -NMR (151 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 131.9 (C-1), 113.5 (C-2), 149.0 (C-3), 146.1 (C-4), 116.2 (C-5), 122.3 (C-6), 32.3 (C-7), 44.6 (C-8), 71.9 (C-9), 128.2 (C-1'), 114.9 (C-2'), 148.8 (C-3'), 146.7 (C-4'), 116.2 (C-5'), 124.1 (C-6'), 41.8 (C-7'), 77.4 (C-8'), 180.6 (C-9'), 56.4 (C-3-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (C-3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为去甲络石藤苷元。

化合物 **2**: 白色粉末;  $UV \lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 282, 233; HR-ESI-MS  $m/z$ : 267.122 6  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.95 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-5'), 6.81

(1H, dd,  $J = 8.1, 1.9$  Hz, H-6'), 6.77 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-2'), 4.65 (1H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-2), 4.52 (1H, dd,  $J = 9.6, 6.8$  Hz, H-8a), 4.35 (1H, dd,  $J = 9.6, 2.1$  Hz, H-4a), 4.28 (1H, t,  $J = 8.7$  Hz, H-8b), 4.06 (1H, dd,  $J = 9.1, 3.5$  Hz, H-4b), 3.85 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.54 (1H, td,  $J = 8.7, 3.4$  Hz, H-5), 3.19 (1H, dtd,  $J = 8.9, 6.7, 2.1$  Hz, H-1);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 47.6 (C-1), 87.8 (C-2), 70.9 (C-4), 49.3 (C-5), 181.1 (C-6), 71.8 (C-8), 132.2 (C-1'), 110.9 (C-2'), 149.2 (C-3'), 147.7 (C-4'), 116.1 (C-5'), 120.2 (C-6'), 56.4 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 salicifoliol。

化合物 **3**: 淡黄色粉末;  $UV \lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 279, 229; HR-ESI-MS  $m/z$ : 359.148 7  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.93 (2H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2', 2''), 6.78 (4H, m, H-6', 6'', 5', 5''), 4.68 (2H, d,  $J = 4.2$  Hz, H-2, 6), 3.83 (8H, m, 2  $\times$  -OCH<sub>3</sub>, H-4b, 8b), 3.15 (2H, m, H-1, 5);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 133.7 (C-1, 1'), 110.9 (C-2, 2'), 149.1 (C-3, 3'), 147.4 (C-4, 4'), 116.1 (C-5, 5'), 120.0 (C-6, 6'), 87.4 (C-7, 7'), 55.3 (C-8, 8'), 72.6 (C-9, 9'), 56.4 (C-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 pinoresinol。

化合物 **4**: 白色粉末;  $UV \lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 280; HR-ESI-MS  $m/z$ : 375.181 2  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.69 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5'), 6.67 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-5), 6.66 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-2'), 6.57 (1H, dd,  $J = 8.3, 2.3$  Hz, H-6'), 6.55 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.50 (1H, dd,  $J = 7.9, 2.0$  Hz, H-6), 4.15 (1H, dd,  $J = 9.0, 7.0$  Hz, H-9a), 3.92 (1H, dd,  $J = 9.0, 7.5$  Hz, H-9b), 3.78 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.77 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 2.88 (1H, dd,  $J = 13.9, 5.5$  Hz, H-7'a), 2.81 (1H, dd,  $J = 13.9, 6.9$  Hz, H-7'b), 2.66 (1H, m, H-8'), 2.51 (3H, m, H-7, 8);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 131.3 (C-1), 113.2 (C-2), 149.1 (C-3), 146.4 (C-4), 116.2 (C-5), 122.2 (C-6), 38.9 (C-7), 42.5 (C-8), 72.9 (C-9), 130.5 (C-1'), 113.9 (C-2'), 149.1 (C-3'), 146.7 (C-4'), 116.2 (C-5'), 123.0 (C-6'), 35.4 (C-7'), 47.8 (C-8'), 181.7 (C-9'), 56.3 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.3 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 matairesinol。

化合物 **5**: 淡黄色粉末;  $UV \lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 280, 229; HR-ESI-MS  $m/z$ : 359.148 7  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR

(400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.98 (1H, d,  $J$  = 1.5 Hz, H-2'), 6.96 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-2), 6.81 (4H, m, H-5, 5', 6, 6'), 4.86 (1H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-7'), 4.43 (1H, d,  $J$  = 7.0 Hz, H-7), 4.11 (1H, dd,  $J$  = 9.3, 1.2 Hz, H-9a), 3.87 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.87 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.85 (1H, m, H-9b), 3.80 (1H, m, H-9'a), 3.40 (1H, m, H-8'), 3.30 (1H, m, H-9'b), 2.96 (1H, m, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 133.5 (C-1), 110.5 (C-2), 149.3 (C-3), 147.9 (C-4), 116.2 (C-5), 120.2 (C-6), 89.5 (C-7), 55.6 (C-8), 72.0 (C-9), 131.1 (C-1'), 110.5 (C-2'), 148.9 (C-3'), 146.9 (C-4'), 116.1 (C-5'), 119.4 (C-6'), 83.5 (C-7'), 51.3 (C-8'), 70.6 (C-9'), 56.4 (3, 3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 epipinoresinol。

化合物 **6**: 黄色油状液体; UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 324, 292; HR-ESI-MS  $m/z$ : 713.259 8 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.45 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-7'''), 7.38 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-7), 7.10 (1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-2'''), 7.04 (1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-2), 6.99 (1H, dd,  $J$  = 8.2, 1.9 Hz, H-6'''), 6.95 (1H, dd,  $J$  = 8.2, 1.9 Hz, H-6), 6.90 (1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-2'), 6.79 (1H, dd,  $J$  = 8.2, 1.9 Hz, H-6'), 6.76 (1H, m, H-5'''), 6.75 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-5), 6.75 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-5'), 6.72 (1H, brs, H-6''), 6.69 (1H, brs, H-2''), 6.25 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-8'''), 6.21 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-8), 5.33 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz, H-7'), 4.49 (1H, dd,  $J$  = 11.2, 5.1 Hz, H-9'a), 4.33 (1H, dd,  $J$  = 11.2, 7.8 Hz, H-9'b), 4.13 (2H, t,  $J$  = 6.2 Hz, H-9''), 3.83 (3H, s, 3'''-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.80 (3H, s, 3''-OCH<sub>3</sub>), 3.76 (1H, m, H-8''), 3.73 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 2.65 (2H, t,  $J$  = 7.2 Hz, H-7''), 1.96 (2H, m, H-8''); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 127.5 (C-1), 111.6 (C-2), 149.3 (C-3), 150.7 (C-4), 116.5 (C-5), 124.2 (C-6), 147.2 (C-7), 115.0 (C-8), 168.8 (C-9), 136.5 (C-1'), 111.0 (C-2'), 149.0 (C-3'), 147.8 (C-4'), 116.2 (C-5'), 120.3 (C-6'), 90.2 (C-7'), 51.8 (C-8'), 66.6 (C-9'), 133.6 (C-1''), 114.3 (C-2''), 145.4 (C-3''), 147.6 (C-4''), 129.0 (C-5''), 117.7 (C-6''), 33.3 (C-7''), 31.7 (C-8''), 65.0 (C-9''), 127.6 (C-1'''), 111.7 (C-2'''), 149.3 (C-3'''), 150.6 (C-4'''), 116.5 (C-5'''), 124.0 (C-6'''), 146.6 (C-7'''), 115.5 (C-8'''), 169.2 (C-9'''), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.7 (3''-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (3'''-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定

化合物 **6** 为 boehmenan。

化合物 **7**: 淡黄色油状液体; UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 238; HR-ESI-MS  $m/z$ : 223.133 3 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.02 (1H, d,  $J$  = 15.8 Hz, H-7), 6.45 (1H, d,  $J$  = 15.8 Hz, H-8), 5.93 (1H, s, H-4), 2.63 (1H, d,  $J$  = 17.0 Hz, H-2a), 2.33 (1H, s, H-10), 2.30 (1H, d,  $J$  = 17.0 Hz, H-2b), 1.92 (3H, s, H-13), 1.08 (3H, s, H-11), 1.04 (3H, s, H-12); <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 42.6 (C-1), 50.5 (C-2), 200.4 (C-3), 128.0 (C-4), 128.0 (C-4), 164.6 (C-5), 80.0 (C-6), 148.3 (C-7), 131.7 (C-8), 200.7 (C-9), 27.6 (C-10), 23.5 (C-11), 24.7 (C-12), 19.2 (C-13)。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 (+)-dehydrovomifoliol。

化合物 **8**: 白色针状结晶(甲醇); UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 232; HR-ESI-MS  $m/z$ : 243.159 9 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.16 (1H, d,  $J$  = 15.8 Hz, H-7), 6.16 (1H, d,  $J$  = 15.8 Hz, H-8), 3.75 (1H, m, H-3), 2.31 (1H, ddd,  $J$  = 14.2, 4.7, 1.7 Hz, H-4a), 2.28 (3H, s, H-10), 1.64 (1H, dd,  $J$  = 14.2, 9.2 Hz, H-4b), 1.56 (1H, ddd,  $J$  = 12.8, 3.4, 1.7 Hz, H-2a), 1.25, (1H, m, H-2b), 1.18 (3H, s, H-12), 1.17 (3H, s, H-13), 0.94 (3H, s, H-11); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 36.1 (C-1), 47.6 (C-2), 64.3 (C-3), 41.3 (C-4), 68.8 (C-5), 70.8 (C-6), 145.4 (C-7), 133.8 (C-8), 200.3 (C-9), 27.4 (C-10), 25.1 (C-11), 29.8 (C-12), 20.0 (C-13)。以上数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 (3S,5R,6S,7E)-3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one。

化合物 **9**: 淡黄色针状结晶(甲醇); UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 213; HR-ESI-MS  $m/z$ : 197.117 1 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.76 (1H, s, H-7), 4.24 (1H, m, H-3), 2.44 (1H, dt,  $J$  = 13.8, 2.8 Hz, H-4a), 2.01 (1H, dt,  $J$  = 14.4, 2.7 Hz, H-2a), 1.78 (3H, s, H-11), 1.75 (1H, d,  $J$  = 4.2 Hz, H-4b), 1.55 (1H, dd,  $J$  = 3.7, 14.4 Hz, H-2a), 1.48 (3H, s, H-10), 1.29 (3H, s, H-9); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 37.1 (C-1), 47.9 (C-2), 67.2 (C-3), 46.4 (C-4), 88.9 (C-5), 174.3 (C-6), 185.6 (C-8), 113.3 (C-7), 31.0 (C-9), 27.0 (C-10), 27.4 (C-11)。以上数据与文献报道一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 loliolide。

化合物 **10**: 无色油状液体; UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 291; HR-ESI-MS  $m/z$ : 209.154 5 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 6.35 (1H, t,  $J$  = 6.8 Hz, H-7), 6.03

(1H, s, H-4), 4.16 (1H, m, H-9), 2.76 (1H, m, H-8), 2.69 (1H, m, H-8), 2.42 (2H, s, H-2), 1.96 (3H, s, H-13), 1.41 (3H, s, H-10), 1.25 (3H, s, H-12), 1.24 (3H, s, H-11);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 38.8 (C-1), 54.8 (C-2), 198.8 (C-3), 126.1 (C-4), 155.5 (C-5), 142.9 (C-6), 134.1 (C-7), 40.7 (C-8), 67.7 (C-9), 24.6 (C-10), 29.4 (C-11), 29.5 (C-12), 22.7 (C-13)。以上数据与文献报道一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 9-hydroxy-4,6-megastigmadien-3-one。

化合物 **11**: 黄色针状结晶 (甲醇); UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 345, 298, 252, 229; HR-ESI-MS  $m/z$ : 191.033 5  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.82 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-4), 7.05 (1H, s, H-5), 6.71 (1H, s, H-8), 6.15 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-3), 3.89 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 164.3 (C-2), 111.8 (C-3), 146.2 (C-4), 109.5 (C-5), 147.6 (C-6), 154.7 (C-7), 104.1 (C-8), 151.8 (C-9), 111.6 (C-10), 56.7 (-OCH<sub>3</sub>), 以上数据与文献报道一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 scopoletin。

化合物 **12**: 棕褐色粉末; UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 324, 241, 218; HR-ESI-MS  $m/z$ : 209.081 0  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.53 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-5), 7.03 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6'), 6.94 (1H, dd,  $J = 8.1, 2.0$  Hz, H-5'), 6.77 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-2'), 6.25 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-4), 4.21 (2H, q,  $J = 7.1$  Hz, H-2), 1.31 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz, H-1);  $^{13}\text{C}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 14.6 (C-1), 61.4 (C-2), 169.3 (C-3), 115.1 (C-4), 115.2 (C-5), 146.7 (C-1'), 127.7 (C-2'), 146.8 (C-3'), 149.6 (C-4'), 122.9 (C-5'), 116.3 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[21]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为咖啡酸乙酯。

化合物 **13**: 黄色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 301.070 5  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 8.13 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3', 5'), 6.31 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-8), 6.60 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-6), 3.90 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 148.4 (C-2), 137.5 (C-3), 177.5 (C-4), 158.1 (C-5), 98.6 (C-6), 167.0 (C-7), 92.7 (C-8), 160.6 (C-9), 105.4 (C-10), 123.6 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 162.2 (C-4'), 56.4 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[22]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为 5,7-二羟基-4'-甲氧黄酮醇。

化合物 **14**: 白色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 429.372 1

$[\text{M}+\text{H}]^+$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.69 (1H, s, H-6), 3.67 (1H, m, H-3), 1.20 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-21), 0.85 (3H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-29), 0.83 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-26), 0.81 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.3 (C-1), 31.1 (C-2), 70.5 (C-3), 41.7 (C-4), 165.0 (C-5), 126.0 (C-6), 202.3 (C-7), 45.4 (C-8), 49.9 (C-9), 38.6 (C-10), 21.2 (C-11), 38.2 (C-12), 43.0 (C-13), 49.9 (C-14), 26.3 (C-15), 28.5 (C-16), 54.6 (C-17), 11.9 (C-18), 17.3 (C-19), 36.0 (C-20), 18.9 (C-21), 33.9 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.7 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道一致<sup>[23]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为 7-ketositosterol。

化合物 **15**: 白色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 429.335 7  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.50 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6), 6.24 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-7), 5.22 (1H, dd,  $J = 15.3, 7.6$  Hz, H-22), 5.14 (1H, dd,  $J = 15.3, 8.4$  Hz, H-23), 1.00 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-28), 0.90 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-21), 0.88 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-27), 0.81 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, m, H-26);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 34.8 (C-1), 30.2 (C-2), 66.6 (C-3), 37.1 (C-4), 82.3 (C-5), 135.5 (C-6), 130.9 (C-7), 79.6 (C-8), 51.2 (C-9), 37.1 (C-10), 23.5 (C-11), 39.5 (C-12), 44.7 (C-13), 51.8 (C-14), 20.8 (C-15), 28.8 (C-16), 56.3 (C-17), 13.0 (C-18), 18.3 (C-19), 39.9 (C-20), 21.0 (C-21), 135.3 (C-22), 132.4 (C-23), 42.9 (C-24), 33.2 (C-25), 19.8 (C-26), 20.1 (C-27), 17.7 (C-28)。以上数据与文献报道一致<sup>[23]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为 5 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -epidioxyergosta-6,22-dien-3 $\beta$ -ol。

化合物 **16**: 白色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 429.374 0  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.17 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-6), 4.33 (1H, ddd,  $J = 12.2, 5.6, 1.9$  Hz, H-4), 1.18 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-21), 0.88 (3H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-29), 0.85 (3H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-26), 0.81 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-27), 0.71 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.4 (C-1), 34.0 (C-2), 199.7 (C-3), 119.8 (C-4), 171.8 (C-5), 68.8 (C-6), 41.6 (C-7), 33.9 (C-8), 53.9 (C-9), 39.2 (C-10), 21.2 (C-11), 39.6 (C-12), 42.6 (C-13), 55.7 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.1 (C-17), 12.1 (C-18), 18.4 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21),

33.9 (C-22), 26.2 (C-23), 46.0 (C-24), 29.3 (C-25), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道一致<sup>[24]</sup>, 故鉴定化合物 **16** 为 stigmast-4-ene-6 $\alpha$ -ol-3-one。

化合物 **17**: 白色针状结晶 (二氯甲烷); HR-ESI-MS  $m/z$ : 431.388 8  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.54 (1H, brs, H-4), 4.23 (1H, brs, H-3), 4.18 (1H, m, H-6), 1.25 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-21), 0.71 (3H, s, H-18);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 37.0 (C-1), 29.4 (C-2), 74.4 (C-3), 128.8 (C-4), 68.2 (C-5), 39.9 (C-6), 30.4 (C-7), 39.9 (C-6), 30.4 (C-7), 54.4 (C-8), 36.9 (C-9), 21.1 (C-10), 147.8 (C-11), 39.3 (C-12), 42.9 (C-13), 56.3 (C-14), 24.3 (C-15), 28.4 (C-16), 56.3 (C-17), 12.2 (C-18), 21.7 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 34.1 (C-22), 26.2 (C-23), 46.0 (C-24), 29.3 (C-25), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道一致<sup>[25]</sup>, 故鉴定化合物 **17** 为 stigmast-4-ene-3,6-diol。

化合物 **18**: 白色结晶 (二氯甲烷); HR-ESI-MS  $m/z$ : 395.330 5  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.54 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-6, 6'), 7.36 (2H, t,  $J = 2.2$  Hz, H-3, 3'), 7.13 (2H, dd,  $J = 8.6, 2.5$  Hz, H-5, 5'), 1.33 (9H, s, H-8~10, 8'~10'), 1.29 (9H, s, H-12~14, 12'~14');  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 147.2 (C-1, 1'), 147.8 (C-2'), 147.7 (C-2), 124.6 (C-3, 3'), 138.7 (C-4), 138.6 (C-4'), 124.1 (C-5, 5'), 119.2 (C-6), 119.2 (C-6'), 35.0 (C-7, 7'), 31.6 (C-8~10, 8'~10'), 34.7 (C-11, 11'), 30.3 (C-12~14, 12'~14')。以上数据与文献报道一致<sup>[26]</sup>, 故鉴定化合物 **18** 为 2,2'-oxybis(1,4)-di-tert-butylbenzene。

化合物 **19**: 黄色粉末; UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 294; HR-ESI-MS  $m/z$ : 287.055 6  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 8.11 (2H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 147.9 (C-2), 137.2 (C-3), 177.4 (C-4), 166.2 (C-5), 99.5 (C-6), 162.5 (C-7), 94.6 (C-8), 158.3 (C-9), 104.4 (C-10), 123.8 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 160.5 (C-4')。以上数据与文献报道一致<sup>[27]</sup>, 故鉴定化合物 **19** 为 kaempferol。

化合物 **20**: 白色粉末; UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 284, 221; HR-ESI-MS  $m/z$ : 123.044 3  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400

MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 9.70 (1H, s, H-7), 7.72 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-2, 6), 6.86 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-3, 5);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 130.1 (C-1), 133.5 (C-2, 6), 117.0 (C-3, 5), 165.2 (C-6), 192.8 (C-7)。以上数据与文献报道一致<sup>[28]</sup>, 故鉴定化合物 **20** 为 *p*-hydroxybenzaldehyde。

化合物 **21**: 无色油状液体; UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 205; HR-ESI-MS  $m/z$ : 529.337 2  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.37 (6H, m, H-9'', 10'', 12'', 13'', 15'', 16''), 4.25 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1), 4.17 (2H, dd,  $J = 5.4, 3.2$  Hz, H-3'), 4.01 (1H, m, H-2'), 3.94 (1H, dd,  $J = 10.4, 5.1$  Hz, H-1'b), 3.84 (1H, dd,  $J = 3.2, 1.0$  Hz, H-4), 3.76 (2H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-6), 3.68 (1H, m, H-1'a), 3.55 (2H, m, H-2, H-5), 3.50 (1H, m, H-3), 2.83 (4H, t,  $J = 5.9$  Hz, H-11'', 14''), 2.37 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-2''), 2.10 (4H, m, H-8'', 17''), 1.64 (2H, m, H-3''), 1.33 (8H, m, H-4''~7''), 1.00 (3H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-18'');  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 105.3 (C-1), 72.6 (C-2), 70.3 (C-3), 74.8 (C-4), 76.8 (C-5), 62.5 (C-6), 71.9 (C-1'), 69.6 (C-2'), 66.6 (C-3'), 175.5 (C-1''), 34.9 (C-2''), 26.0 (C-3''), 30.7 (C-4''), 30.3 (C-5''), 30.2 (C-6''), 30.2 (C-7''), 28.2 (C-8''), 131.1 (C-9''), 128.9 (C-10''), 26.5 (C-11''), 129.2 (C-12''), 129.2 (C-13''), 26.4 (C-14''), 128.2 (C-15''), 132.7 (C-16''), 21.5 (C-17''), 14.7 (C-18'')。以上数据与文献报道一致<sup>[29]</sup>, 故鉴定化合物 **21** 为 2'-*O*-(9*Z*,12*Z*,15*Z*-octadecatrienoyl) glyceryl  $\beta$ -*D*-galactopyranoside。

化合物 **22**: 黄色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 139.039 3  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 9.71 (1H, s, H-7), 7.27 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, H-6), 7.26 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.93 (1H, d,  $J = 7.9$  Hz, H-5);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 130.8 (C-1), 115.3 (C-2), 147.2 (C-3), 153.7 (C-4), 116.2 (C-5), 126.4 (C-6), 193.0 (C-7)。以上数据与文献报道一致<sup>[30]</sup>, 故鉴定化合物 **22** 为 protocatechualdehyde。

化合物 **23**: 黄色粉末; UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 286; HR-ESI-MS  $m/z$ : 163.038 7  $[M-H]^-$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.53 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-3), 7.37 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5, 9), 6.73 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-6, 8), 6.21 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-2);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 171.0 (C-1), 115.6 (C-2), 146.6 (C-3), 127.2 (C-4), 131.1 (C-5, 9), 116.8 (C-6, 8), 161.1 (C-7)。以上数据与文献报道一致<sup>[31]</sup>, 故鉴定

化合物 **23** 为对香豆酸。

化合物 **24**: 白色针状结晶 (甲醇); HR-ESI-MS  $m/z$ : 139.039 1  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.81 (2H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-3, 5);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 122.7 (C-1), 133.0 (C-2, 6), 116.0 (C-3, 5), 163.6 (C-4), 170.1 (C-7)。以上数据与文献报道一致<sup>[28]</sup>, 故鉴定化合物 **24** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **25**: 棕褐色结晶 (甲醇); UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 310, 227; HR-ESI-MS  $m/z$ : 191.0363  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.66 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.85 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.49 (1H, s, H-5), 6.30 (1H, s, H-3);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 172.7 (C-2), 110.3 (C-3), 164.2 (C-4), 98.5 (C-5), 120.8 (C-1'), 129.9 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 160.7 (C-4')。以上数据与文献报道一致<sup>[32]</sup>, 故鉴定化合物 **25** 为 5-hydroxy-4-(4-hydroxyphenyl)-2(5H)-furanone hydroxybutenolide。

化合物 **26**: 白色结晶 (甲醇); HR-ESI-MS  $m/z$ : 179.035 1  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.74 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-4), 6.90 (1H, s, H-5), 6.72 (1H, s, H-8), 6.14 (1H, d,  $J = 9.3$  Hz, H-3);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 162.9 (C-2), 111.2 (C-3), 144.7 (C-4), 111.7 (C-5), 143.2 (C-6), 150.7 (C-7), 102.3 (C-8), 149.2 (C-9), 111.5 (C-10)。以上数据与文献报道一致<sup>[33]</sup>, 故鉴定化合物 **26** 为马栗树皮素。

化合物 **27**: 白色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 355.102 5  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.56 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7'), 7.05 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.95 (1H, dd,  $J = 8.2, 2.1$  Hz, H-6'), 6.78 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'), 6.26 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8'), 5.34 (1H, td,  $J = 9.0, 4.4$  Hz, H-3), 4.18 (1H, m, H-5), 3.74 (1H, dd,  $J = 8.5, 3.1$  Hz, H-4);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 75.7 (C-1), 37.7 (C-2), 73.0 (C-3), 71.5 (C-4), 70.8 (C-5), 38.3 (C-6), 176.6 (C-7), 127.3 (C-1'), 114.7 (C-2'), 146.3 (C-3'), 149.1 (C-4'), 116.0 (C-5'), 114.8 (C-6'), 122.5 (C-7'), 146.6 (C-8'), 168.2 (C-9')。以上数据与文献报道一致<sup>[34]</sup>, 故鉴定化合物 **27** 为绿原酸。

化合物 **28**: 白色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 369.118 9  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.56 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7'), 7.05 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-2'), 6.95 (1H, dd,  $J = 8.2, 2.1$  Hz, H-6'), 6.78 (1H, d,  $J =$

8.2 Hz, H-5'), 6.22 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8'), 5.34 (1H, td,  $J = 9.0, 4.4$  Hz, H-3), 4.18 (1H, dd,  $J = 5.2, 3.0$  Hz, H-5), 3.74 (1H, dd,  $J = 7.5, 3.1$  Hz, H-4), 3.69 (3H, s, H-8);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 76.1 (C-1), 38.7 (C-2), 71.3 (C-3), 73.4 (C-4), 71.9 (C-5), 38.0 (C-6), 177.0 (C-7), 53.0 (C-8), 127.7 (C-1'), 116.4 (C-2'), 147.0 (C-3'), 146.7 (C-4'), 115.2 (C-5'), 123.0 (C-6'), 149.5 (C-7'), 115.2 (C-8'), 168.6 (C-9')。以上数据与文献报道一致<sup>[35]</sup>, 故鉴定化合物 **28** 为绿原酸甲酯。

#### 4 讨论

本实验对白花败酱的二氯甲烷和醋酸乙酯部位进行化学成分研究, 从中分离并鉴定了 28 个化合物, 包括 6 个木脂素类化合物, 2 个香豆素类化合物, 4 个简单苯丙素类化合物, 4 个甾体类化合物, 4 个紫罗兰酮类化合物, 2 个黄酮类化合物, 6 个其他类化合物, 其中化合物 **1**、**2**、**4**~**6**、**8**、**10**~**26**、**28** 为首次从白花败酱中分离得到。之前关于白花败酱的化学成分的报道多集中于黄酮类化合物, 故本研究丰富了白花败酱的化合物种类, 为其活性筛选提供了物质基础。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- [1] 吉林省中医中药研究所. 长白山植物药志 [M]. 长春: 吉林人民出版社, 1982: 1069.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 第 73(1)卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1986: 17.
- [3] 崔文燕, 刘素香, 宋晓凯, 等. 黄花败酱草和白花败酱草的化学成分与药理作用研究进展 [J]. 药物评价研究, 2016, 39(3): 482-488.
- [4] 阎新佳, 郑威, 温静, 等. 白花败酱草的木脂素类化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2017, 52(13): 1126-1131.
- [5] Xie Y, Peng J, Fan G, *et al.* Chemical composition and antioxidant activity of volatiles from *Patrinia villosa* Juss obtained by optimized supercritical fluid extraction [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2008, 48(3): 796-801.
- [6] 黄晓冬, 黄晓昆, 李洁桢, 等. 白花败酱叶挥发物化学成分及其 DPPH·自由基清除活性 [J]. 食品科技, 2012, 37(10): 187-191.
- [7] 戴聪杰, 林培庆. 白花败酱草乙醇提取液的抑菌作用及其稳定性研究 [J]. 食品与机械, 2011, 27(6): 157-159.
- [8] Li X X, Hao C F, He Y Q, *et al.* Effects of flavonoids extracted from the whole plant of *Patrinia villosa* (Thunb) Juss in a rat model of chronic pelvic inflammation [J]. *Trop J*

- Pharm Res*, 2017, 16(10): 2395-2401.
- [9] 何光华, 曾靖, 谭晓彬, 等. 白花败酱草乙醇提取物对小鼠抗氧化作用的影响 [J]. 中国当代医药, 2015, 22(18): 4-5.
- [10] Xia L, Zhang B, Yan Q Y, *et al.* Effects of saponins of *Patrinia villosa* against invasion and metastasis in colorectal cancer cell through NF- $\kappa$ B signaling pathway and EMT [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2018, 503(3): 2152-2159.
- [11] 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.
- [12] 陈怀远, 涂林锋, 肖春荣, 等. 单叶蔓荆子的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2018, 43(18): 3694-3700.
- [13] 张建, 杨婷婷, 李国强, 等. 川山橙枝叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(10): 1548-1551.
- [14] 王威, 刘小红, 高华, 等. 东北铁线莲地上部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(17): 2440-2446.
- [15] 闫利华, 徐丽珍, 林佳, 等. 裂叶铁线莲的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(11): 1619-1621.
- [16] 彭冰, 何春年, 许利嘉, 等. 三白草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(12): 1950-1952.
- [17] Park J H, Lee D G, Yeon S W, *et al.* Isolation of megastigmane sesquiterpenes from the silkworm (*Bombyx mori* L.) droppings and their promotion activity on HO-1 and SIRT1 [J]. *Arch Pharm Res*, 2011, 34(4): 533-542.
- [18] Kim M R, Lee S K, Kim C S, *et al.* Phytochemical constituents of *Carpesium macrocephalum* FR-et sav [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(10): 1029-1033.
- [19] Herderich M, Winterhalter P. 3-Hydroxy-retro-alpha-ionol: A natural precursor of isomeric edulans in purple passion fruit (*Passiflora edulis* Sims) [J]. *J Agric Food Chem*, 1991, 39(7): 1270-1274.
- [20] 韩伟立, 刘利, 张晓琦, 等. 鲁桑叶化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(8): 695-698.
- [21] 秦立红, 郭晓宇, 范明, 等. 凉粉草中抗缺氧化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(10): 633-636.
- [22] 王清吉, 王友绍, 何磊, 等. 厚藤 *Ipomoea Pes-caprae* (L.) Sweet 化学成分研究II [J]. 中国海洋药物, 2010, 11: 41-44.
- [23] 尚小雅, 王若兰, 尹素琴, 等. 紫红曲代谢产物中的甾体成分 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(14): 1809-1811.
- [24] 王紫娟, 赵勤实, 彭丽艳, 等. 菜蕨的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(6): 960-962.
- [25] 官智, 曾陇梅. 海绵 *Spongia* sp. 的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(8): 1004-1008.
- [26] Cao J, Yang J N, Zhou X Q, *et al.* Chemical constituents of *Psychotria hainanensis* [J]. *Chem Nat Compd*, 2020, 56(3): 533-534.
- [27] 董礼, 陈敏, 李梅, 等. 柴胡红景天中一个新甾萜类化合物 [J]. 药学学报, 2009, 44(12): 1383-1386.
- [28] 刘桂艳, 马双成, 张聿梅, 等. 深绿山龙眼种子化学成分研究II [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(11): 830-832.
- [29] Ha T J, Lee J H, Hwang S W, *et al.* Two acylglycerylgalactosides and a new sesquiterpene galactoside from the flowers of *Hemisteptia lyrata* Bunge [J]. *Agric Chem Biotechnol*, 2006, 49(1): 16-20.
- [30] 吴志军, 欧阳明安, 杨崇仁. 莒叶丹参的多酚类化合物 [J]. 云南植物研究, 1999, 21(3): 6.
- [31] Bergman M, Varshavsky L, Gottlieb H E, *et al.* The antioxidant activity of aqueous spinach extract: Chemical identification of active fractions [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(1): 143-152.
- [32] Wilschke J, Sprengel B, Wolff C, *et al.* A hydroxybutenolide from *Sphagnum* species [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(6): 1725-1727.
- [33] 陈剑, Mangelinckx Sven, 吕寒, 等. 白子菜醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(5): 524-527.
- [34] 万仲贤, 吴建国, 吴飞, 等. 白花鬼针草化学成分研究 [J]. 世界中医药, 2020, 15(10): 1391-1394.
- [35] Ouyang M G, Zhou J N, Wang S B. New caffeoyl derivatives from the leaves of *Davidia involucreata* [J]. *Nat Prod Res*, 2008, 22(6): 471-476.

[责任编辑 王文倩]