

藏药亚吉玛（长梗金腰）醋酸乙酯部位的化学成分研究

俞志凌¹, 张 驰¹, 甘慧琴¹, 邓文赞¹, 曹 岚¹, 钟国跃¹, 黄四碧², 任 刚^{1*}

1. 江西中医药大学 中药资源与民族药研究中心, 江西 南昌 330004

2. 江西中医药大学附属医院, 江西 南昌 330004

摘 要: 目的 研究藏药亚吉玛（长梗金腰 *Chrysosplenium axillare*）醋酸乙酯部位的化学成分。方法 采用 HP-20 大孔吸附树脂、Sephadex LH-20 凝胶等柱色谱以及制备高效液相色谱技术进行化学成分分离，采用 NMR 和 HR-ESI-MS 等光谱方法进行化合物结构鉴定。结果 分离得到 17 个高度氧化的黄酮醇衍生物及 4 个三萜类化合物，其结构分别鉴定为 5,6,4'-三羟基-3,7,3'-三甲氧基黄酮-6-O-β-D-葡萄糖苷（1）、5,6,3'-三羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮-6-O-β-D-葡萄糖苷（2）、chrysosplenoside H（3）、5-O-demethylapulein（4）、5,3'-二羟基-3,6,7,4'-四甲氧基黄酮（5）、5,2'-二羟基-3,7,4',5'-四甲氧基黄酮（6）、chrysosplenol C（7）、5,2',5'-三羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮（8）、axillarin（9）、brickellin（10）、槲皮素（11）、芦丁（12）、isorientin（13）、chrysosplenoside E（14）、槲皮素 3-O-β-D-葡萄糖苷（15）、5,6,3',4'-四羟基-3,7-二甲氧基黄酮-6-O-β-D-葡萄糖苷（16）、tomentin（17）、β-peltoboykinolic acid（18）、3α,16α-二羟基-4,4,9,14-四甲基-(9β,10α)-19-去甲孕酮-5-烯-11,20-二酮（19）、3α,16α,20,25-四羟基-(10α)-葫芦素-5-烯-11,22-二酮（20）、6α,23α-环氧-3β,20β-二羟基-10αH,23βH-葫芦素-5,24-二烯-11-酮（21）。结论 化合物 2、4~6、8、9、19~21 为首次从金腰属植物中分离得到，其余化合物均为首次从长梗金腰中分离得到。

关键词: 长梗金腰；高度氧化黄酮醇；齐墩果烷型三萜；葫芦烷型三萜；降三萜

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2022)02-0354-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.02.005

Isolation and identification of chemical constituents from Tibetan medicine “Ya-Ji-Ma” (*Chrysosplenium axillare*)

YU Zhi-ling¹, ZHANG Chi¹, GAN Hui-qin¹, DENG Wen-zan¹, CAO Lan¹, ZHONG Guo-yue¹, HUANG Si-bi², REN Gang¹

1. Research Center of Natural Resources of Chinese Medicinal Materials and Ethnic Medicine, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. Affiliated Hospital of Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective To isolate and identify the chemical constituents from the ethyl acetate fraction of the Tibetan medicine *Chrysosplenium axillare*. **Methods** HP-20 macroporous adsorption resin, Sephadex LH-20 gel column chromatography and preparative high performance liquid chromatography were used to separate the chemical constituents. The structures of all isolates were elucidated by spectroscopic methods, including NMR and HR-ESI-MS. **Results** Seventeen highly oxidized flavonol derivatives and four triterpenoids were isolated and their structures were identified as 5,6,4'-trihydroxy-3,7,3'-trimethoxyflavone-6-O-β-D-glucoside (1), 5,6,3'-trihydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone-6-O-β-D-glucoside (2), chrysosplenoside H (3), 5-O-demethylapulein (4), 5,3'-dihydroxy-3,6,7,4'-tetramethoxyflavone (5), 5,2'-dihydroxy-3,7,4',5'-tetramethoxyflavone (6), chrysosplenol C (7), 5,2',5'-trihydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (8), axillarin (9), brickellin (10), quercetin (11), rutin (12), isorientin (13), chrysosplenoside E (14), quercetin-3-O-β-D-glucoside (15), 5,6,3',4'-tetrahydroxy-3,7-dimethoxyflavone-6-O-β-D-glucoside (16), tomentin (17), β-peltoboykinolic acid (18), 3α,16α-dihydroxy-4,4,9,14-tetramethyl-(9β,10α)-19-norpregn-5-ene-11,20-dione (19), 3α,16α,20,25-tetrahydroxy-(10α)-cucurbit-5-ene-11,22-dione (20), 16α,23α-epoxy-3β,20β-dihydroxy-10αH,23βH-cucurbit-

收稿日期: 2021-11-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81873086); 江西省自然科学基金面上项目 (20181BAB205076); 国家重点研发计划资助 (2019YFC1712300); 江西中医药大学校级研究生创新专项资金资助项目 (JZYC20S40)

作者简介: 俞志凌 (1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为民族药学。E-mail: 18679119146@163.com

*通信作者: 任 刚, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药和民族药的药效物质基础。Tel: (0791)87119060 E-mail: 20091005@jxutcm.edu.cn

5,24-dien-11-one (21). **Conclusion** It is the first report for the compounds 2, 4—6, 8, 9, 19—21 identified in the genus *Chrysosplenium*. The other compounds were isolated from *C. axillare* for the first time.

Key words: *Chrysosplenium axillare* Maxim.; highly oxidized flavonol derivatives; oleanane type triterpenoids; cucurbitane triterpenoids; nortriterpenoids

虎耳草科 (Saxifragaceae) 金腰属 *Chrysosplenium* Tourn. ex L. 植物均为多年生小草本, 全世界分布有 65 种, 主产于亚洲温带地区。我国记载有金腰属植物 35 种, 分布于陕西、甘肃、云南、青海、四川和西藏等地区^[1]。据报道, 该属植物的化学成分主要为黄酮、三萜及挥发油等, 具有很好的抗菌、抗肿瘤、抗病毒、预防白内障等药理活性^[2]。长梗金腰 *Chrysosplenium axillare* Maxim. 为分布于甘肃、青海、新疆、云南西北部和西藏东部一种金腰属植物, 生于海拔 2500~4800 m 的高山至雪山碎石间隙^[1]。《中国藏药植物资源考订》^[3]记载, 长梗金腰为特色藏药“亚吉玛”的基原植物之一, 以干燥全草入药。《晶珠本草》^[4]记载, 亚吉玛“味苦性凉, 清胆热, 祛胆病”, 用于治疗胆病引起的发烧头痛、胆囊疾患、急性黄疸型肝炎及急性肝坏死等症, 为藏药中常用上品, 也是“泻胆热病之主药”。

目前国内外对长梗金腰的化学成分研究报道尚少。本课题组前期研究^[5]发现, 长梗金腰乙醇提取物的醋酸乙酯部位对 α -萘异硫氰酸酯诱导的小鼠胆汁淤积型肝损伤具有显著的保护作用。为阐明其药效物质基础, 合理开发利用该植物资源, 本论文深入研究了该部位的化学成分。从中分离得到 21 个化合物, 分别鉴定为 5,6,4'-三羟基-3,7,3'-三甲氧基黄酮-6-O- β -D-葡萄糖苷 (5,6,4'-trihydroxy-3,7,3'-trimethoxyflavone-6-O- β -D-glucoside, 1)、5,6,3'-三羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮-6-O- β -D-葡萄糖苷 (5,6,3'-trihydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone-6-O- β -D-glucoside, 2)、chrysosplenoside H (3)、5-O-demethylapulein (4)、5,3'-二羟基-3,6,7,4'-四甲氧基黄酮 (5,3'-dihydroxy-3,6,7,4'-tetramethoxyflavone, 5)、5,2'-二羟基-3,7,4',5'-四甲氧基黄酮 (5,2'-dihydroxy-3,7,4',5'-tetramethoxyflavone, 6)、chrysosplenol C (7)、5,2',5'-三羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮 (5,2',5'-trihydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone, 8)、axillarin (9)、brickellin (10)、槲皮素 (quercetin, 11)、芦丁 (rutin, 12)、isorientin (13)、chrysosplenoside E (14)、槲皮素 3-O- β -D-葡萄糖苷 (quercetin-3-O-

β -D-glucoside, 15)、5,6,3',4'-四羟基-3,7-二甲氧基黄酮-6-O- β -D-葡萄糖苷 (5,6,3',4'-tetrahydroxy-3,7-dimethoxyflavone-6-O- β -D-glucoside, 16)、tomentin (17)、 β -peltoboykinolic acid (18)、3 α ,16 α -二羟基-4,4,9,14-四甲基-(9 β ,10 α)-19-去甲孕酮-5-烯-11,20-二酮 [3 α ,16 α -dihydroxy-4,4,9,14-tetramethyl-(9 β ,10 α)-19-norpregn-5-ene-11,20-dione, 19]、3 α ,16 α ,20,25-四羟基-(10 α)-葫芦素-5-烯-11,22-二酮 [3 α ,16 α ,20,25-tetrahydroxy-(10 α)-cucurbit-5-ene-11,22-dione, 20]、6 α ,23 α -环氧-3 β ,20 β -二羟基-10 α H,23 β H-葫芦素-5,24-二烯-11-酮 (16 α ,23 α -epoxy-3 β ,20 β -dihydroxy-10 α H,23 β H-cucurbit-5,24-dien-11-one, 21)。其中, 化合物 2、4~6、8、9、19~21 为首次从金腰属中分离得到, 其余化合物均为首次从长梗金腰中分离得到。

1 仪器与材料

AV-600 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); LC-20AT 高效液相 (日本 Shimadzu 公司); LC-6AD 制备液相 (日本 Shimadzu 公司); SHB-III 型循环水式真空泵 (郑州长城科工贸有限公司); CP-214 电子天平 (上海奥豪斯仪器有限公司); R-210 型旋转蒸发仪 (瑞士 BUCHI 公司); SZ-93A 型双重纯水蒸馏器 (上海亚荣生化仪器厂); ZF-I 型三用紫外分析仪 (上海顾村电光仪器厂); BT25S 型电子分析天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司); 薄层色谱硅胶板 (青岛海洋化工有限公司); HP-20 大孔吸附树脂 (三菱化学株式会社); MCI CHP-20P 树脂、Sephadex LH-20 (瑞士 Amer-sham Pharmacia 公司); YMC-Pack ODS 半制备柱 (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m); Triple-TOF 5600+ 高分辨质谱仪 (HR-QTOF-MS), 配备 ESI 离子源及 Analyst 1.6 数据处理软件 (美国 AB SCIEX 公司)。色谱甲醇和乙腈购自美国 Tedia 有限公司; 分析级甲醇、二氯甲烷、氯仿、石油醚、醋酸乙酯、乙醇购自西陇化工股份有限公司。

长梗金腰药材购自青海省西宁药材市场, 经江西中医药大学慕泽涇讲师鉴定为虎耳草科金腰属植物长梗金腰 *C. axillare* Maxim. 的干燥全草。

2 提取与分离

取长梗金腰的干燥全草 6.0 kg, 适度粉碎, 70% 乙醇常温渗漉提取, 提取液减压浓缩得浸膏, 加适量水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇和水萃取, 得到石油醚层、醋酸乙酯层、正丁醇层和水层。醋酸乙酯层减压浓缩得浸膏 (142.7 g), 浸膏经 HP-20 大孔吸附树脂柱色谱 (乙醇-水 0:100→5:95) 得到 10 个流分 (Fr. H1~H10)。Fr. H3 (12.9 g) 经 MCI CHP-20P 树脂柱色谱 (甲醇-水 10:90→100:0) 得到 9 个流分 (Fr. H3M1~H3M9); Fr. H3M2 (5.1 g) 依次经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇)、制备型高效液相色谱 (PHPLC) (乙腈-水 15:85, 3 mL/min) 反复制备获得化合物 **12** (6.0 mg, $t_R=31$ min)、**13** (6.5 mg, $t_R=18$ min)、**15** (17.5 mg, $t_R=32$ min) 和 **16** (30.4 mg, $t_R=42$ min); Fr. H3M7 (0.8 g) 经相似的过程获得化合物 **1** (3.0 mg, $t_R=14$ min) 和 **2** (39.7 mg, $t_R=19$ min)。Fr. H5 (5.3 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 得 9 个流分 (Fr. H5L1~H5L9); Fr. H5L5 (3.4 g) 继续经 MCI CHP-20P 树脂柱色谱 (甲醇-水 30:70→100:0) 得 10 个流分 (Fr. H5L5M1~H5L5M10)。H5L5M5 经 PHPLC (乙腈-水 30:70, 3 mL/min) 制备得 **3** (26.3 mg, $t_R=20$ min); H5L5M7 经 PHPLC (乙腈-水, $t_R=3$ mL/min) 反复制备得到化合物 **18** (21.3 mg, $t_R=28$ min) 和 **21** (12.0 mg, $t_R=32$ min); Fr. H5L5M10 (0.8 g) 经 PHPLC (3 mL/min) 反复制备得化合物 **9** (2.3 mg, 甲醇-水 55:45, $t_R=16$ min)、**14** (29.0 mg, 乙腈-水 35:65, $t_R=27$ min)、**11** (9.0 mg, 乙腈-水 30:70, $t_R=27$ min) 和 **17** (29.3 mg, 乙腈-水 30:70, $t_R=34$ min)。Fr. H7 (2.2 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 得 8 个流分 (Fr. H7L1~H7L8); Fr. H7L5 (0.3 g) 经过 PHPLC (乙腈-水 47:53, 3 mL/min) 制备得化合物 **10** (93.9 mg, $t_R=33$ min); Fr. H7L6 (0.18 g) 经过 PHPLC (乙腈-水 35:65, 3 mL/min) 制备得化合物 **4** (69.0 mg, $t_R=24$ min)、**5** (2.0 mg, $t_R=71$ min) 和 **6** (6.0 mg, $t_R=44$ min); Fr. H7L7 (0.15 g) 沉淀析晶得化合物 **8** (9.0 mg), 上清液经 PHPLC (乙腈-水 40:60, 3 mL/min) 制备得化合物 **7** (14.0 mg, $t_R=19$ min)。Fr. H8 (4.6 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇-二氯甲烷 6:1) 得 9 个流分 (Fr. H8L1~H8L9); Fr. H8L2 (1.3 g) 进一步经过硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 60:1~1:1) 得 8 个流分

(Fr. H8L2S1~H8L2S8); Fr. H8L2S8 (56.0 mg) 经 PHPLC (乙腈-水 60:40, 3 mL/min) 制备得化合物 **19** (28.0 mg, $t_R=19$ min)。Fr. H9 (9.1 g) 在甲醇-水 (1:1) 中自然沉淀得到化合物 **20** (23.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 的结构为 5,6,3'-三羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮-6-O- β -D-葡萄糖苷 (图 1), 最早见于加拿大学者 Bohm 等^[6]1979 年对金腰属植物 *C. echinus* Maxim. 的研究, 该研究报道了该化合物的结构, 但是仅给出了其部分 $^1\text{H-NMR}$ 数据, 其后该化合物再未见文献报道。为供后来研究者比对参考, 本研究测试了化合物 **1** 的 1D NMR 波谱, 并通过 2D NMR 全归属了其 $^1\text{H-}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (表 1)。化合物 **1** 的理化数据如下: 黄色无定形粉末 (甲醇); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3487, 2939, 1653, 1598, 1345, 1043, 820; $^1\text{H-}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1; HR-ESI-MS m/z : 523.145 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 523.144 7, $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_{13}$)。

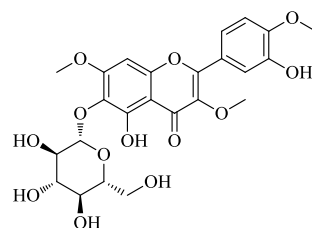


图 1 化合物 **1** 的结构

Fig. 1 Structural formula of compound **1**

化合物 **2**: 黄色无定形粉末 (甲醇), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 523.144 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 确定其分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.72 (1H, s, 5-OH), 9.95 (1H, s, 4'-OH), 7.65 (1H, s, H-2'), 7.60 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-6'), 6.94 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.89 (1H, s, H-8), 5.01 (1H, d, $J=6.9$ Hz, H-1''), 3.88, (3H, s, 7-OMe), 3.85 (3H, s, 3'-OMe), 3.79 (3H, s, 3-OMe), 3.57 (1H, d, $J=11.3$ Hz, H-6''a), 3.38 (1H, m, H-6''b), 3.22~3.18 (2H, m, H-2'', 3''), 3.10 (1H, m, H-5''), 3.04 (1H, m, H-4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 155.8 (C-2), 137.7 (C-3), 178.2 (C-4), 151.8 (C-5), 127.8 (C-6), 158.6 (C-7), 91.5 (C-8), 151.3 (C-9), 105.4 (C-10), 120.7 (C-1'), 112.1 (C-2'), 147.5 (C-3'), 150 (C-4'), 115.7 (C-5'), 122.3 (C-6'), 102 (C-1''), 76.6 (C-2''), 74.2 (C-3''), 77.3 (C-4''), 69.9 (C-5''), 60.9 (C-6''), 59.7 (3-OMe), 56.6 (7-OMe), 55.8 (3'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为 5,6,4'-三

表 1 化合物 1 的氢谱、碳谱及 HMBC 相关谱数据 (600/150 MHz, DMSO- d_6)

Table 1 ^1H and ^{13}C -NMR data and HMBC correlations for compound 1 (600/150 MHz, DMSO- d_6)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	HMBC	碳位	δ_{H}	δ_{C}	HMBC
2		155.7		4'		150.3	
3		138.0		5'	7.10 (1H, d, $J = 8.8$ Hz)	111.9	C-1', 3'
4		178.3		6'	7.59 (1H, d, $J = 8.8$ Hz)	120.5	C-2, 2', 4'
5	12.71 (1H, s)	151.3	C-5, 6, 10	1''	5.03 (1H, d, $J = 7.0$ Hz)	102.0	C-6''
6		127.8		2''	3.20 (1H, m)	76.6	C-3'', 5''
7		158.7		3''	3.23 (1H, m)	74.2	C-1'', 2''
8	6.86 (1H, s)	91.4	C-4, 6, 7, 9, 10	4''	3.05 (1H, m)	77.3	C-1'', 5'', 6''
9		151.8		5''	3.13 (1H, m)	69.9	C-2'', 3''
10		105.5		6''	3.59 (1H, d, $J = 11.6$ Hz)	60.9	C-5''
					3.39 (1H, dd, $J = 11.6, 5.5$ Hz)		
1'		122.3		3-OMe	3.80 (3H, s)	59.8	C-3
2'	7.58 (1H, s)	115.1	C-2, 3', 4', 6'	7-OMe	3.90 (3H, s)	56.6	C-7
3'	9.44 (1H, s)	146.4	C-2', 3', 4'	4'-OMe	3.86 (3H, s)	55.7	C-4'

羟基-3,7,3'-三甲氧基黄酮-6- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 3: 黄色无定形粉末(甲醇), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 567.170 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 确定其分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.11 (1H, s, H-6'), 7.06 (1H, s, H-3'), 6.69 (1H, s, H-8), 4.89 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.93 (3H, s, 3'-OMe), 3.91 (3H, s, 6-OMe), 3.82 (3H $\times$ 2, s, 7, 4'-OMe), 3.71 (3H, s, 3-OMe); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.4 (C-2), 140.8 (C-3), 180.3 (C-4), 151.9 (C-5), 133.2 (C-6), 160.5 (C-7), 92.4 (C-8), 153.7 (C-9), 107.8 (C-10), 113.0 (C-1'), 145.7 (C-2'), 103.1 (C-3'), 153.4 (C-4'), 154.7 (C-5'), 114.5 (C-6'), 103.8 (C-1''), 74.8 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.6 (C-4''), 78.5 (C-5''), 62.7 (C-6''), 61.3 (3-OMe), 56.6 (7-OMe), 57.1 (4'-OMe), 61.0 (6-OMe), 56.9 (3'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 3 为 chrysosplenoside H。

化合物 4: 黄色簇状结晶(氯仿-甲醇), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 391.102 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 确定其分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.62 (1H, s, 5-OH), 9.28 (1H, s, 2'-OH), 8.60 (1H, s, 5-OH'), 6.73 (1H, s, H-6'), 6.71 (1H, s, H-3'), 6.49 (1H, s, H-8), 3.84 (3H, s, 7-OMe), 3.74 (3H, s, 4'-OMe), 3.68 (3H, s, 6-OMe), 3.66 (3H, s, 3-OMe); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.4 (C-2), 138.8 (C-3), 178.4 (C-4), 151.8 (C-5), 131.5 (C-6), 158.6 (C-7), 91.3 (C-8), 152.5 (C-9), 106.0 (C-10), 108.2 (C-1'), 149.0 (C-2'), 100.8 (C-3'), 150.7

(C-4'), 138.8 (C-5'), 115.9 (C-6'), 59.9 (3-OMe), 60.1 (6-OMe), 56.5 (7-OMe), 55.5 (4'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 4 为 5- O -demethylapulein。

化合物 5: 黄色无定形粉末(氯仿), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 375.108 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 确定其分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 12.58 (1H, s, 5-OH), 10.14 (1H, s, 3'-OH), 7.72 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, H-6'), 6.96 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.50 (1H, s, H-8), 3.98 (3H, s, 4'-OMe), 3.95 (3H, s, 7-OMe), 3.91 (3H, s, 3-OMe), 3.86 (3H, s, 6-OMe); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 155.8 (C-2), 139.1 (C-3), 179.1 (C-4), 152.4 (C-5), 132.3 (C-6), 158.9 (C-7), 90.4 (C-8), 152.8 (C-9), 106.7 (C-10), 123.7 (C-1'), 110.5 (C-2'), 145.7 (C-3'), 148.9 (C-4'), 114.5 (C-5'), 121.6 (C-6'), 61.0 (3-OMe), 60.3 (6-OMe), 56.4 (4'-OMe), 56.2 (7-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 5 为 5,3'-二羟基-3,6,7,4'-四甲氧基黄酮。

化合物 6: 黄色无定形粉末(氯仿), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 375.108 4 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 确定其分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 12.45 (1H, s, 5-OH), 7.95 (1H, s, 2'-OH), 7.16 (1H, s, H-3'), 6.67 (1H, s, H-6'), 6.50 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.43 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 3.97 (3H $\times$ 2, s, 4',5'-OMe), 3.92 (3H $\times$ 2, s, 3,7-OMe); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 156.1 (C-2), 136.8 (C-3), 177.4 (C-4), 162.2 (C-5), 98.3 (C-6), 165.9 (C-7), 92.7

(C-8), 157.4 (C-9), 105.9 (C-10), 108.7 (C-1'), 151.4 (C-2'), 103.1 (C-3'), 154.0 (C-4'), 143.7 (C-5'), 111.0 (C-6'), 62.3 (3-OMe), 56.7 (5'-OMe), 56.2 (4'-OMe), 56.0 (7-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为 5,2'-二羟基-3,7,4',5'-四甲氧基黄酮。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末(氯仿), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 361.092 2 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{18}H_{16}O_8$ 。 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.42 (1H, s, 5-OH), 7.96 (1H, s, 6-OH), 7.84 (1H, s, 4'-OH), 7.72 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, $J = 8.6, 2.2$ Hz, H-6'), 6.96 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.56 (1H, s, H-8), 3.99 (3H, s, 3'-OMe), 3.98 (3H, s, 7-OMe), 3.87 (3H, s, 3-OMe); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 156.0 (C-2), 139.1 (C-3), 178.9 (C-4), 145.3 (C-5), 129.3 (C-6), 153.0 (C-7), 90.3 (C-8), 148.8 (C-9), 106.5 (C-10), 121.7 (C-1'), 110.5 (C-2'), 145.6 (C-3'), 149.9 (C-4'), 114.5 (C-5'), 123.8 (C-6'), 60.3 (3-OMe), 56.6 (7-OMe), 56.2 (3'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 chrysosplenol C。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末(甲醇), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 361.092 1 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{18}H_{16}O_8$ 。 1H NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.68 (1H, s, 5-OH), 9.31 (1H, s, 2'-OH), 8.62 (1H, s, 5'-OH), 6.78 (1H, s, H-6'), 6.60 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.53 (1H, s, H-3'), 6.38 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 3.84 (3H, s, 7-OMe), 3.78 (3H, s, 4'-OMe), 3.70 (3H, s, 3-OMe); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 157.3 (C-2), 139.0 (C-3), 178.2 (C-4), 161.1 (C-5), 97.7 (C-6), 165.1 (C-7), 92.2 (C-8), 157.0 (C-9), 105.6 (C-10), 108.1 (C-1'), 149.0 (C-2'), 100.9 (C-3'), 150.7 (C-4'), 138.8 (C-5'), 115.9 (C-6'), 59.9 (3-OMe), 56.1 (7-OMe), 55.5 (4'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 5,2',5'-三羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末(甲醇), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 347.076 8 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{17}H_{14}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.65 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.76 (1H, s, H-8), 3.98 (3H, s, 3-OMe), 3.79 (3H, s, 6-OMe); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 150.0 (C-2), 139.6 (C-3), 180.2 (C-4), 151.1 (C-5), 131.1 (C-6), 158.2 (C-7),

91.5 (C-8), 155.9 (C-9), 107.3 (C-10), 123.0 (C-1'), 116.4 (C-2'), 146.5 (C-3'), 146.8 (C-4'), 116.5 (C-5'), 122.3 (C-6'), 60.5 (3-OMe), 57.1 (6-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为 axillarin。

化合物 **10**: 黄色无定形粉末(氯仿)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 405.117 1 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{20}H_{20}O_9$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.35 (1H, s, 5-OH), 7.87 (1H, s, 2'-OH), 7.09 (1H, s, H-6'), 6.61 (1H, s, H-3'), 6.49 (1H, s, H-8), 3.95 (3H, s, 5'-OMe), 3.93 (3H, s, 4'-OMe), 3.92 (3H, s, 7-OMe), 3.90 (3H, s, 6-OMe), 3.86 (3H, s, 3-OMe); ^{13}C NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 156.1 (C-2), 136.6 (C-3), 177.6 (C-4), 153.0 (C-5), 132.6 (C-6), 159.2 (C-7), 90.8 (C-8), 152.9 (C-9), 106.5 (C-10), 108.7 (C-1'), 151.3 (C-2'), 103.1 (C-3'), 154.0 (C-4'), 143.7 (C-5'), 111.0 (C-6'), 62.4 (3-OMe), 61.1 (6-OMe), 56.6 (7-OMe), 56.3 (4'-OMe), 56.9 (5'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为 brickellin。

化合物 **11**: 黄色无定形粉末(甲醇)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 303.050 6 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$ 。 1H NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 9.59 (1H, s, 3-OH), 9.36 (1H, s, 4'-OH), 9.30 (1H, s, 3'-OH), 7.66 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.52 (1H, dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 146.8 (C-2), 135.7 (C-3), 175.8 (C-4), 160.7 (C-5), 98.2 (C-6), 163.9 (C-7), 93.4 (C-8), 156.1 (C-9), 103.0 (C-10), 121.9 (C-1'), 115.0 (C-2'), 145.0 (C-3'), 147.7 (C-4'), 115.6 (C-5'), 119.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素。

化合物 **12**: 黄色无定形粉末(甲醇)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 611.160 5 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.62 (1H, s, 5-OH), 7.54 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.52 (1H, dd, $J = 8.5, 1.9$ Hz, H-6'), 6.83 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6), 5.34 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 4.38 (1H, s, H-1'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 156.9 (C-2), 133.7 (C-3), 177.8 (C-4), 161.6 (C-5), 99.2

(C-6), 164.9 (C-7), 94.0 (C-8), 157.0 (C-9), 104.3 (C-10), 122.0 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.7 (C-5'), 121.6 (C-6'), 101.2 (C-1''), 74.5 (C-2''), 76.3 (C-3''), 70.8 (C-4''), 76.9 (C-5''), 67.4 (C-6''), 101.6 (C-1'''), 70.4 (C-2'''), 71.0 (C-3'''), 72.3 (C-4'''), 68.7 (C-5'''), 18.2 (C-6'')。上述数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为芦丁。

化合物 **13**: 黄色无定形粉末 (甲醇)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 464.152 3 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.56 (1H, s, 5-OH), 7.42 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, s, H-8), 6.47 (1H, s, H-3), 4.58 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-1''), 4.04 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-6''a), 3.68 (1H, brd, $J = 10.6$ Hz, H-6''b), 3.42~3.39 (1H, m, H-5''), 3.21~3.10 (3H, m, H-2''~4''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.1 (C-2), 103.2 (C-3), 182.3 (C-4), 156.6 (C-5), 109.3 (C-6), 163.7 (C-7), 93.9 (C-8), 161.1 (C-9), 103.8 (C-10), 121.8 (C-1'), 113.7 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.2 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.4 (C-6'), 79.4 (C-1''), 73.5 (C-2''), 76.6 (C-3''), 70.6 (C-4''), 82.0 (C-5''), 61.9 (C-6'')。上述数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **13** 为 isorientin。

化合物 **14**: 黄色无定形粉末 (甲醇)。经 HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 537.160 0 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{25}H_{28}O_{13}$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.69 (1H, s, 5-OH), 7.03 (1H, s, H-6'), 7.01 (1H, s, H-3'), 6.61 (1H, s, H-8), 6.36 (1H, s, H-6), 4.81 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.84 (1H, m, H-6''a), 3.82 (3H $\times$ 2, br, 4'', 5''-OMe), 3.73 (3H, s, 7-OMe), 3.72 (3H, s, 3-OMe), 3.71 (1H, m, H-6''b), 3.42~3.40 (1H, m, H-5''), 3.22~3.06 (3H, m, H-2''~4''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.3 (C-2), 139.4 (C-3), 178.4 (C-4), 161.0 (C-5), 97.6 (C-6), 164.9 (C-7), 92.5 (C-8), 157.0 (C-9), 105.9 (C-10), 110.7 (C-1'), 151.4 (C-2'), 101.8 (C-3'), 150.1 (C-4'), 143.3 (C-5'), 113.2 (C-6'), 101.5 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.7 (C-3''), 70.1 (C-4''), 77.4 (C-5''), 60.9 (C-6''), 60.0 (3-OMe), 56.2 (4'-OMe), 56.0 (5'-OMe), 55.6 (7-OMe)。上述数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **14** 为 chrysosplenoside E。

化合物 **15**: 黄色无定形粉末 (甲醇)。

HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 465.103 2 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 7.58 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd, $J = 8.8, 2.1$ Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 5.46 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.57 (1H, m, H-6''a), 3.35~3.27 (1H, m, H-6''b), 3.28~3.08 (4H, m, H-2''~5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.3 (C-2), 133.3 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 156.1 (C-9), 103.9 (C-10), 121.7 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.6 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.1 (C-6'), 100.8 (C-1''), 74.1 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.6 (C-5''), 60.9 (C-6'')。上述数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **15** 为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **16**: 黄色无定形粉末 (甲醇)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 509.129 5 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{23}H_{24}O_{13}$ 。 1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.76 (1H, s, 5-OH), 7.59 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.48 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.85 (1H, s, H-8), 5.04 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.89 (3H, s, 3-OMe), 3.79 (3H, s, 7-OMe), 3.58 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-6''a), 3.40 (1H, dd, $J = 11.1, 5.3$ Hz, H-6''b), 3.26~3.02 (4H, m, H-2''~5''); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.9 (C-2), 137.7 (C-3), 178.2 (C-4), 151.7 (C-5), 127.8 (C-6), 158.6 (C-7), 91.3 (C-8), 151.3 (C-9), 105.4 (C-10), 120.8 (C-1'), 115.6 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.8 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.6 (C-6'), 102.0 (C-1''), 74.1 (C-2''), 76.6 (C-3''), 69.4 (C-4''), 77.3 (C-5''), 60.9 (C-6''), 59.7 (3-OMe), 55.6 (7-OMe)。上述数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **16** 为 5,6,3',4'-四羟基-3,7-二甲氧基黄酮-6-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **17**: 黄色无定形粉末 (甲醇)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 347.077 0 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{17}H_{14}O_8$ 。 1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.35 (1H, s, 5-OH), 7.56 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.45 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.81 (1H, s, H-8), 3.90 (3H, s, 7-OMe), 3.78 (3H, s, 3-OMe); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.7 (C-2), 137.5 (C-3), 178.1 (C-4), 145.7 (C-5), 129.6 (C-6), 154.5 (C-7), 90.8 (C-8), 148.8 (C-9), 105.5 (C-10), 121.0 (C-1'), 115.5 (C-2'),

145.3 (C-3'), 148.8 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.5 (C-6'), 59.6 (3-OMe), 56.3 (7-OMe)。上述数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **17** 为 tomentin。

化合物 **18**: 白色针状结晶 (甲醇), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 457.318 2 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.67 (1H, t, $J = 2.7$ Hz, H-12), 3.20 (1H, m, H-3), 1.02, 0.97, 0.95, 0.84, 0.83, 0.82, 0.78 (3H $\times$ 7, s, Me-23, 24, 25, 26, 28, 29, 30); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.3 (C-1), 27.6 (C-2), 79.3 (C-3), 38.5 (C-4), 55.4 (C-5), 18.3 (C-6), 36.4 (C-7), 40.0 (C-8), 47.4 (C-9), 37.2 (C-10), 23.0 (C-11), 126.1 (C-12), 138.1 (C-13), 56.0 (C-14), 22.3 (C-15), 27.2 (C-16), 33.0 (C-17), 49.2 (C-18), 44.2 (C-19), 31.2 (C-20), 36.7 (C-21), 34.4 (C-22), 28.3 (C-23), 15.8 (C-24), 16.5 (C-25), 18.2 (C-26), 179.4 (C-27), 28.4 (C-28), 33.4 (C-29), 23.8 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **18** 为 β -peltoboykinolic acid。

化合物 **19**: 白色无定形粉末 (甲醇), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 389.269 4 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{24}H_{36}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 5.56 (1H, brd, $J = 5.8$ Hz, H-6), 4.86 (1H, brs, H-16), 4.57~4.48 (2H, m, H-3, 17), 2.98 (1H, brd, $J = 6.6$ Hz, H-12 α), 2.93~2.88 (1H, m, H-12 β), 2.26~2.20 (2H, m, H-7 α , 7 β), 2.12 (1H, brd, $J = 14.3$ Hz, H-10), 2.04 (3H, s, Me-21), 1.25~1.83 (7H, m, H-1, 2, 8, 15), 1.17 (3H, s, Me-24), 1.01 (3H, s, Me-23), 0.86 (3H, s, Me-22), 0.81 (3H, s, Me-19), 0.45 (3H, s, Me-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 24.7 (C-1), 30.2 (C-2), 74.8 (C-3), 42.1 (C-4), 142.4 (C-5), 117.2 (C-6), 23.6 (C-7), 42.5 (C-8), 48.0 (C-9), 34.4 (C-10), 212.0 (C-11), 46.8 (C-12), 48.5 (C-13), 49.7 (C-14), 45.1 (C-15), 70.2 (C-16), 66.6 (C-17), 19.4 (C-18), 19.8 (C-19), 208.5 (C-20), 31.5 (C-21), 20.6 (C-22), 24.6 (C-23), 18.6 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **19** 为 $3\alpha, 16\alpha$ -二羟基-4,4,9,14-四甲基-(9 $\beta, 10\alpha$)-19-去甲孕酮-5-烯-11,20-二酮。

化合物 **20**: 白色粉末 (氯仿)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 505.343 6 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{30}H_{48}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.43 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-6), 4.15 (1H, m, H-16), 3.11 (1H, m, H-12 α), 2.85~2.70 (1H, m, H-3), 1.07 (3H,

s, Me-21), 1.02 (3H, s, Me-30), 0.89 (3H $\times$ 3, s, Me-26, 27, 29), 0.74 (3H, s, Me-28), 0.69 (3H, s, Me-18), 0.59 (3H, s, Me-19); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 25.2 (C-1), 30.2 (C-2), 74.8 (C-3), 42.2 (C-4), 142.4 (C-5), 117.3 (C-6), 23.5 (C-7), 42.0 (C-8), 48.0 (C-9), 34.4 (C-10), 213.1 (C-11), 48.7 (C-12), 50.1 (C-13), 47.4 (C-14), 45.5 (C-15), 69.2 (C-16), 57.9 (C-17), 19.7 (C-18), 19.8 (C-19), 79.2 (C-20), 24.7 (C-21), 215.8 (C-22), 32.1 (C-23), 37.2 (C-24), 68.3 (C-25), 29.4 (C-26), 29.3 (C-27), 20.6 (C-28), 24.6 (C-29), 18.6 (C-30)。上述数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **20** 为 $3\alpha, 16\alpha, 20, 25$ -四羟基-(10 α)-葫芦素-5-烯-11,22-二酮。

化合物 **21**: 黄色无定形粉末 (甲醇)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 471.347 8 $[M+H]^+$, 确定其分子式为 $C_{30}H_{46}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 5.58 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-6), 5.04 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-24), 4.39 (1H, m, H-23), 4.21 (1H, m, H-16), 3.11 (1H, d, $J = 14.7$ Hz, H-12 α), 2.93 (1H, m, H-3), 2.16 (1H, d, $J = 14.7$ Hz, H-12 β), 1.81 (1H, m, H-8), 1.76 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-17), 1.62 (3H, s, Me-27), 1.58 (3H, s, Me-26), 1.13 (3H, s, Me-21), 1.10 (3H, s, Me-30), 1.04 (3H, s, Me-29), 0.91 (3H, s, Me-19), 0.82 (3H, s, Me-28), 0.80 (3H, s, Me-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 20.5 (C-1), 30.2 (C-2), 74.8 (C-3), 42.0 (C-4), 142.5 (C-5), 117.2 (C-6), 23.6 (C-7), 41.9 (C-8), 48.2 (C-9), 34.2 (C-10), 212.8 (C-11), 48.2 (C-12), 48.4 (C-13), 47.5 (C-14), 40.4 (C-15), 75.3 (C-16), 54.7 (C-17), 19.4 (C-18), 20.2 (C-19), 70.4 (C-20), 28.8 (C-21), 48.5 (C-22), 72.2 (C-23), 126.3 (C-24), 133.1 (C-25), 18.1 (C-26), 25.3 (C-27), 24.6 (C-28), 24.7 (C-29), 20.7 (C-30)。上述数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **21** 为 $6\alpha, 23\alpha$ -环氧-3 $\beta, 20\beta$ -二羟基-10 $\alpha H, 23\beta H$ -葫芦素-5,24-二烯-11-酮。

4 讨论

金腰属植物以富含高度氧化的黄酮醇类成分而著称^[6], 目前该属已报道了 50 余个该类化合物^[26]。本文对长梗金腰的化学成分进行较系统的研究, 从中分离鉴定了 17 个黄酮醇衍生物 (**1**~**17**), 其中 6 个化合物 (**2**、**4**~**6**、**8**、**9**) 为首次从该属中分离得到。该研究结果进一步丰富了金腰属黄酮醇类成分的结构多样性。三萜类衍生物是金腰属植物的另一类主要

成分, 目前发现的均为齐墩果烷型骨架^[26-27]。化合物 19~21 为首次从金腰属中发现的 3 个葫芦烷型三萜。

本研究获得的高度氧化黄酮醇类化合物具有广泛的生理活性, 如抗菌(6)^[11]、抗病毒(7)^[12]和肿瘤细胞增殖抑制活性(10)^[15]。而葫芦烷型三萜衍生物(21)则对离体培养的肿瘤细胞具有强烈的细胞毒活性^[25]。长梗金腰作为特色藏药亚吉玛的主要基原物种之一, 主治肝胆类疾病。本课题组前期采用 α -萘异硫氰酸酯致小鼠肝内胆汁淤积模型验证了长梗金腰提取物对胆汁淤积型肝损伤的肝保护效果^[5]。然而, 本研究囿于所获得的化学实体量较小, 无法采用整体动物实验进行活性评价。后续研究将聚焦长梗金腰中的宏量(生药中含量>0.01%)成分进行制备型分离以累积足够量。然后采用在体动物活性评价模型筛选所获单体的抗胆汁淤积型肝损伤功效, 一方面以明晰长梗金腰治疗肝胆疾病的药效物质基础, 同时也为后续基于活性先导化合物的新药开发打下基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第八卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1992: 234.
- [2] 覃瑞, 兰德庆, 黄文, 等. 金腰属植物的化学成分和药理活性研究进展 [J]. 中南民族大学学报: 自然科学版, 2018, 37(2): 54-59.
- [3] 杨竞生. 中国藏药植物资源考订 [M]. 昆明: 云南科学技术出版社, 2017: 552.
- [4] 清·帝玛尔·丹增彭措. 晶珠本草 (毛继祖, 罗达尚等译注) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 111.
- [5] Cai Z Y, Li W Y, Jiang W, et al. Protective effect of the ethyl acetate fraction of Qinghai-Tibet Plateau medicinal plant *Chrysosplenium axillare* Maxim. against ANIT-induced cholestatic liver injury in mice [J]. *Phytomedicine Plus*, 2021, 1(3): 100076.
- [6] Bohm B A, Collins F W. Flavonoids of some species of *Chrysosplenium* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 1979, 7(3): 195-201.
- [7] 杨爱梅, 鲁润华, 师彦平. 藏药圆穗兔耳草中的黄酮类化合物 [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(19): 1459-1461.
- [8] Arisawa M, Bai H, Shiojima M, et al. Novel flavonoids from *Chrysosplenium grayanum* Maxim. (Saxifragaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(3): 571-574.
- [9] Braz Filho R, Gottlieb O R. The flavones of *Apuleia leiocarpa* [J]. *Phytochemistry*, 1971, 10(10): 2433-2450.
- [10] Youssef S. Flavonoids from *Onopordon heteracanthum* C.A. Mey [J]. *Bull Pharm Sci Assiut*, 2003, 26(1): 83-89.
- [11] Ragasa C Y, Cruz C, Chiong I, et al. Antifungal flavonoids from *Waltheria americana* [J]. *Philipp J Sci*, 1997, 126(3): 243-250.
- [12] Semple S J, Nobbs S F, Pyke S M, et al. Antiviral flavonoid from *Pterocaulon sphacelatum*, an Australian aboriginal medicine [J]. *J Ethnopharmacol*, 1999, 68(1/2/3): 283-288.
- [13] King F E, King T J, Stokes P J. The chemistry of extractives from hardwoods. Part XIX. The structures of further new flavones occurring in ayan (*Distemonanthus benthamianus*) [J]. *J Chem Soc*, 1954(3995): 4587-4594.
- [14] Qin J J, Zhu J X, Zhu Y, et al. Flavonoids from the aerial parts of *Inula japonica* [J]. *Chin J Nat Med*, 2010, 8(4): 257-259.
- [15] Iinuma M, Roberts M F, Matlin S A, et al. Synthesis and revised structure of the flavone brickellin [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(6): 1367-1368.
- [16] 周蕙祯, 汤良杰, 龚宇, 等. 瑞香狼毒花化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2020, 51(9): 2395-2401.
- [17] 任刚, 陈优婷, 叶金宝, 等. 铁皮石斛的化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(14): 3637-3644.
- [18] 陈封政, 向清祥, 李书华. 孑遗植物桫欏叶化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2008, 28(6): 1246-1249.
- [19] Shimizu M. The constituents of *Chrysosplenium* plants in Japan: A new glycoside of *Chrysosplenium grayanum* MAXIM. and the seasonal variation of its contents [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1969, 89(1): 129-131.
- [20] 周志宏, 杨崇仁. 云南普洱茶原料晒青毛茶的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(3): 343-350.
- [21] Harborne J B. *The flavonoids advances in research since 1980* [M]. New York: Chapman & Hall, 1988: 95.
- [22] Ishikawa T, Kanlayavattanukul M, Ruangrunsi N, et al. Chemical constituents of *Pterocaulon redolens* [J]. *Heterocycles*, 2003, 61(1): 183.
- [23] 邹阳, 崔莹. 金毛七化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(7): 1095-1097.
- [24] Achenbach H, Horn K, Dominguez X A, et al. Cucurbitanes and cucurbitane-type glycosides from *Ibervillea sonora* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(2): 437-445.
- [25] Meng D H, Qiang S G, Lou L G, et al. Cytotoxic cucurbitane-type triterpenoids from *Elaeocarpus hainanensis* [J]. *Planta Med*, 2008, 74(14): 1741-1744.
- [26] 杨云裳, 张应鹏, 史高峰, 等. 金腰属植物化学成分和构效关系研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(2): 253-257.
- [27] Lu M Y, Liao Z X, Ji L J, et al. Triterpenoids of *Chrysosplenium carnosum* [J]. *Fitoterapia*, 2013, 85: 119-124.

[责任编辑 王文倩]