

• 化学成分 •

土茯苓总苷化学成分研究

汤迎湛^{1,2,3}, 刘菊妍³, 江振洲², 江涛¹, 彭红英¹, 张陆勇^{2,4*}

1. 广州白云山敬修堂药业股份有限公司, 广东 广州 510130

2. 中国药科大学 新药筛选中心江苏省药效研究与评价服务中心, 江苏 南京 210009

3. 广州医药集团有限公司, 广东 广州 510103

4. 广东药科大学 新药研发中心, 广东 广州 510006

摘要: 目的 研究土茯苓 *Smilax glabra* 总苷的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、凝胶色谱及半制备液相色谱分离技术, 对土茯苓总苷化学成分进行了系统的分离纯化。结合分离单体化合物的理化性质, 通过 MS、NMR 和 CD 等波谱数据鉴定其结构。结果 从土茯苓总苷中分离得到 25 个化合物, 分别鉴定为土茯苓色酮 A (1)、花柏色酮 (2)、花旗松素 (3)、北美圣草素 (4)、柚皮素 (5)、3',5',5,7-四羟基二氢黄酮 (6)、高圣草素 (7)、6-甲氧基柚皮素 (8)、二氢山柰酚 (9)、6-甲氧基橙皮素 (10)、落新妇苷 (11)、异落新妇苷 (12)、新落新妇苷 (13)、新异落新妇苷 (14)、黄杞苷 (15)、异黄杞苷 (16)、槲皮素 (17)、芹菜素 (18)、高车前素 (19)、山柰酚 (20)、光叶菝葜苷 (21)、5,7-二羟基色原酮 (22)、儿茶素 (23)、表儿茶素 (24) 和金鸡纳素 Ib (25)。结论 化合物 1 为新化合物, 化合物 2 和 8 是首次从菝葜属植物中分离得到, 化合物 6~9、19 和 22 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 土茯苓; 总苷; 土茯苓色酮 A; 花柏色酮; 6-甲氧基柚皮素; 二氢山柰酚; 高车前素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)22-6977-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.22.001

Chemical constituents from total glycosides of *Smilax glabra*

TANG Ying-zhan^{1,2,3}, LIU Ju-yan³, JIANG Zhen-zhou², JIANG Tao¹, PENG Hong-ying¹, ZHANG Lu-yong^{2,4}

1. Guangzhou Baiyunshan Jingxiutang Pharmaceutical Co., Ltd., Guangzhou 510130, China

2. New Drug Screening Center, Jiangsu Center for Pharmacodynamics Research and Evaluation, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

3. Guangzhou Pharmaceutical Holdings Co., Ltd., Guangzhou 510103, China

4. Center for Drug Research and Development, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Objective To study chemical constituents of total glycosides of Tufuling (*Smilax glabra* Roxb.). **Methods** The separation and purification of the chemical components of total glucosides of *S. glabra* was carried out systematically by silica gel column chromatography, gel chromatography and semi-preparative HPLC. The structures were identified by MS, NMR and CD spectral data in combination with the physicochemical properties of the isolated monomeric compounds. **Results** Twenty-five compounds were isolated from the total glucosides of *S. glabra* and identified as glabachromone A (1), sawarachromone (2), taxifolin (3), eriodictyol (4), naringenin (5), 3',5',5,7-tetrahydroxyflavanone (6), homoeriodictyol (7), 6-methoxynaringenin (8), dihydrokaempferol (9), 6-methoxyhesperetin (10), astilbin (11), isoastilbin (12), neoastilbin (13), neoisoastilbin (14), engeletin (15), isoengeletin (16), quercetin (17), luteolin (18), hispidulin (19), kaempferol (20), smiglanin (21), 5,7-dihydroxychromone (22), (+)-catechin (23), (-)-epicatechin (24), and cinchonain Ib (25). **Conclusion** Compounds 1 is a new compound, compounds 2 and 8 are firstly isolated from the genus *Smilax*, and compound 6, 7, 8, 9, 19 and 22 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Smilax glabra* Roxb.; total glycosides; glabachromone A; sawarachromone; 6-methoxynaringenin; dihydrokaempferol; hispidulin

收稿日期: 2022-09-22

基金项目: 广州市创新平台建设计划实验室建设专题项目 (201805010006)

作者简介: 汤迎湛, 男, 博士, 研究方向为中药新研发。E-mail: tang1986gd@163.com

*通信作者: 张陆勇, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为分子药理学与毒代动力学。E-mail: lyzhang@cpu.edu.cn

土茯苓为百合科植物 *Smilax glabra* Roxb. 的干燥根状茎, 性味甘、淡、平, 归肝、胃、脾经, 具有解毒除湿、通利关节的功效, 用于湿热淋浊、带下、痈肿、瘰癧、疥癣、梅毒及汞中毒所致的肢体拘挛、筋骨疼痛等证^[1-2]。土茯苓总苷片是由单味中药土茯苓材开发出来的选择性免疫抑制剂, 能有效治疗类风湿性关节炎 (rheumatoid arthritis, RA)^[3]。土茯苓总苷片目前已完成治疗 RA 的 II 期临床试验研究, 试验结果显示, 低剂量土茯苓总苷片可以有效提高 RA 初治患者的 ACR20 (美国风湿病学会规定的观察指标患者达到 20% 缓解) 达标率, 并且减少止痛药的使用, 无严重不良反应。土茯苓总苷的主要活性成分为黄酮苷类, 其含量大于 50%, 但是尚未有土茯苓总苷化学成分的研究报道。因此, 本实验对土茯苓总苷进行了化学成分研究, 共分离并鉴定了 25 个黄酮类化合物, 其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为 (R)-土茯苓色酮 A, 其他 24 个已知化合物分别鉴定为花柏色酮 (sawarachromone, **2**)、花旗松素 (taxifolin, **3**)、北美圣草素 (eriodictyol, **4**)、柚皮素 (naringenin, **5**)、3',5',7-四羟基二氢黄酮 (3',5',7-tetrahydroxylflavanone, **6**)、高圣草素 (homoeriodictyol, **7**)、6-甲氧基柚皮素 (6-methoxy-naringenin, **8**)、二氢山柰酚 (dihydrokaempferol, **9**)、6-甲氧基橙皮素 (6-methoxyhesperetin, **10**)、落新妇苷 (astilbin, **11**)、异落新妇苷 (isoastilbin, **12**)、新落新妇苷 (neoastilbin, **13**)、新异落新妇苷 (neoisoastilbin, **14**)、黄杞苷 (engeletin, **15**)、异黄杞苷 (isoengeletin, **16**)、槲皮素 (quercetin, **17**)、芹菜素 (luteolin, **18**)、高车前素 (hispidulin, **19**)、山柰酚 (kaempferol, **20**)、光叶菝葜苷 (smiglanin, **21**)、5,7-二羟基色原酮 (5,7-dihydroxychromone, **22**)、儿茶素 [(+)-catechin, **23**]、表儿茶素 [(-)-epicatechin, **24**] 和金鸡纳素 Ib (cinchonain Ib, **25**)。其中, 化合物 **2** 和 **8** 是首次从菝葜属植物中分离得到, 化合物 **6**~**9**、**19**、**22** 为首次从该植物中分离得到。本研究初步阐明了药效物质基础, 为临床用药提供了依据。

1 仪器与材料

Bruker-600 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); Waters Xevo G2-XS QToF 型高分辨质谱仪 (美国 Waters 公司); UV-1780 型紫外可见分光光度计 (日本岛津公司); Agilent 1260 型液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); 圆二色光谱仪 J-1500 (日本分光公

司); 制备用色谱柱 YMC-Pack ODS-A (250 mm×10.0 mm, 5 μm, 日本 YMC 公司); UV-2450 型紫外可见分光光度计 (日本岛津公司)。实验所有材料: 甲醇、乙腈 (均为色谱纯, 美国费希尔公司); 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); YMC*GEL ODS-HG (12 nm S-50) (日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 (GE Healthcare Bio-Sciences AB); 石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇、甲醇 (分析纯, 广州化学试剂厂)。

药材由广州采芝林药业有限公司提供 (产地广东, 批号为 150916), 经中国科学院华南植物园华南植物鉴定中心叶华谷研究员鉴定为百合科植物土茯苓 *Smilax glabra* Roxb. 的干燥根状茎。

2 提取与分离

干燥的土茯苓药材 15.0 kg, 用 8 倍体积 75% 乙醇水溶液在 100 °C 条件下加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并浓缩, 用醋酸乙酯萃取, 回收醋酸乙酯提取液后干燥得到土茯苓总苷干膏粉 (540.0 g), 取干燥的土茯苓总苷干膏粉 200.0 g 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 (Fr. 1~5)。Fr. 1 析出沉淀 (5.8 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (二氯乙烷-甲醇 1:1) 得化合物 **3** (1.5 g) 和 **17** (350.6 mg)。Fr. 1 母液 (2.5 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, 甲醇-水 (45:60) 为流动相制备得化合物 **1** (12.3 mg, $t_R = 32.2$ min)、**2** (50.1 mg, $t_R = 48.1$ min) 和 **5** (223.5 mg, $t_R = 60.6$ min)。Fr. 2 (3.4 g) 先后经硅胶柱色谱、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 (18:82) 为流动相制备得化合物 **23** (18.5 mg, $t_R = 56.5$ min)、**24** (20.6 mg, $t_R = 70.1$ min) 和 **25** (33.2 mg, $t_R = 86.4$ min)。Fr. 3 (8.4 g) 经反相柱色谱, 甲醇-水 (10:90~90:10) 梯度洗脱, 分别得到 3 个部分 (Fr. 3.1~3.3)。Fr. 3.1 (1.2 g) 先后经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱)、反相制备高效液相色谱, 乙腈-水 (25:80) 为流动相制备得化合物 **4** (7.9 mg, $t_R = 61.6$ min) 和 **6** (5.1 mg, $t_R = 69.3$ min)。Fr. 3.2 (1.9 g) 先后经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱)、反相制备高效液相色谱, 乙腈-水 (18:80) 为流动相制备得化合物 **7** (12.3 mg, $t_R = 63.0$ min) 和 **8** (8.9 mg, $t_R = 71.5$ min)。Fr. 3.3 (1.5 g) 先后经 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) 为流动相制备得化合物 **9** (5.2 mg, $t_R = 46.1$ min)、**10** (6.7 mg, $t_R = 52.3$ min) 和 **19** (10.8 mg, $t_R = 68.4$ min)。Fr. 4 (76.0 g) 经反相硅胶柱色谱, 甲醇-水体系 (10:90~90:10) 梯度洗脱, 分别得到 3 个部分 (Fr. 4.1~4.2)。Fr. 4.1 析出沉淀 (13.0 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱) 得化合物 **11** (3.5 g) 和 **16** (173.1 mg)。Fr. 4.1 母液 (22.6 g) 先后 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱)、反相制备高效液相色谱, 甲醇-水 (35:65) 为流动相制备得化合物 **12** (265.1 mg, $t_R = 36.4$ min)、**18** (32.7 mg, $t_R = 46.7$ min) 和 **20** (8.1 mg, $t_R = 52.3$ min)。Fr. 4.2 (18.0 g) 先后 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇洗脱)、反相制备高效液相色谱, 乙腈-水 (20:80) 为流动相制备得化合物 **13** (146.2 g, $t_R = 71.3$ min)、**14** (71.0 mg, $t_R = 80.5$ min) 和 **15** (34.2 mg, $t_R = 96.3$ min)。Fr. 5 (6.4 g) 先后经硅胶柱色谱、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 (18:82) 为流动相制备得化合物 **19** (30.2 mg, $t_R = 82.2$ min)、**21** (12.1 mg, $t_R = 91.0$ min) 和 **22** (5.3 mg, $t_R = 105.4$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色结晶 (甲醇); $[\alpha]_D^{25} -9.5^\circ$ (c 0.4, CH₃OH); UV(MeOH) λ_{max} : 245、265、285 nm; HR-ESI-MS $[M+H]^+$ m/z 293.066 3 (计算值 293.066 1), 分子式 C₁₄H₁₂O₇, 不饱和度为 9。在 ¹H-NMR 中 (表 1) 显示 2 个间位偶合的芳香质子信号 δ_H 6.20 (1H, d, $J = 1.5$ Hz), 6.32 (1H, d, $J = 1.5$ Hz); 1 个芳香质子单峰信号 δ_H 6.39 (1H, s); 1 个活泼氢单峰信号 δ_H 12.67 (1H, s); 结合 ¹³C-NMR 中 (表 1) 观察到的 8 个芳香碳信号 δ_C 166.0, 165.0, 161.9, 158.2, 109.9, 104.2, 99.5, 94.4 和 1 个酮羰基碳信号 δ_C 182.1, 推测化合物可能为 2 位被取代的 5,7-二羟基色原酮衍生物。此外, 在 ¹H-NMR 中 (表 1) 还显示 1 个乙酰基甲基质子单峰信号 δ_H 2.24 (3H, s); 1 个亚甲基质子信号 δ_H 2.98 (1H, dd, $J = 17.0, 7.4$ Hz), 2.74 (1H, dd, $J = 17.0, 7.4$ Hz); 1 个次甲基质子信号 δ_H 4.26 (1H, t, $J = 7.4$ Hz); 结合在 ¹³C-NMR 中 (表 1), 相应的 1 个乙酰基甲基碳信号 δ_C 206.8 和 29.2; 1 个亚甲基碳信号 δ_C 31.1; 1 个次甲基碳信号 δ_C 53.5; 1 个羧基碳信号 δ_C 173.0; 推测色原酮 B 环碳 2 位的取代基可能为 1-羧基-2-甲羰基-乙基。根据 HMBC 谱 (图 1) 推测 1-羧基-2-甲羰基-乙基的连接位置: 次甲基质子信号 δ_H 4.26 与色原酮 B 环 3

表 1 化合物 **1** 的核磁共振谱数据 (600/150 MHz, DMSO-*d*₆)
Table 1 NMR data of compound **1** (600/150 MHz, DMSO-*d*₆)

碳位	δ_H	δ_C
2		165.0
3	6.39 (1H, s)	109.9
4		182.1
5		161.9
6	6.20 (1H, d, $J = 2.1$ Hz)	99.5
7		166.0
8	6.32 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	94.4
9		158.2
10		104.2
1'		173.0
2'	2.98 (1H, dd, $J = 17.1, 7.4$ Hz), 2.74 (1H, dd, $J = 17.0, 7.4$ Hz)	31.1
3'	4.26 (1H, t, $J = 7.4$ Hz)	53.5
4'		206.8
5'	2.24 (3H, s)	29.2
5-OH	12.67 (1H, s)	

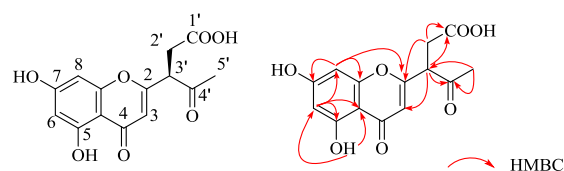


图 1 化合物 **1** 结构及主要的 HMBC (H→C) 相关
Fig. 1 Structure and key HMBC (H→C) correlations of compound **1**

位碳 δ_C 109.9 有远程相关, 亚甲基质子信号 δ_H 2.94 和 2.78 与色原酮 B 环 2 位碳 δ_C 165.0 有远程相关, 提示 1-羧基-2-甲羰基-乙基单元连接在色原酮 2 位。另外, 甲基质子 δ_H 2.24 与酮羰基碳信号 δ_C 206.8 和次甲基碳信号 δ_C 53.5 有远程相关, 亚甲基质子信号 δ_H 2.98 和 2.74 和次甲基氢信号 δ_H 4.26 与羧基碳信号 δ_C 173.0 有远程相关, 证实了取代基的平面结构为 1-羧基-2-甲羰基-乙基。活泼氢信号 δ_H 12.67 与色原酮 A 环 6、10 位碳信号 δ_C 99.5 和 104.2 有远程相关, 色原酮 A 环 6 位氢信号 δ_H 6.20 与 A 环 5、8、10 位碳信号 δ_C 161.9、94.4、104.2 有远程相关, 8 位氢信号 δ_H 6.32 与 A 环的 6、9 位碳信号 δ_C 99.5, 158.2 和 B 环 2 位碳 δ_C 165.0 有远程相关证实了 5,7-二羟基色原酮结构。化合物 **1** 的立体构型通过测定 CD 与理论计算进行比较 (图 2), 与 *R* 构型一致, 综上所述, 化合物 **1** 鉴定为 (*R*)-3-(5,7-dihydroxy-4-

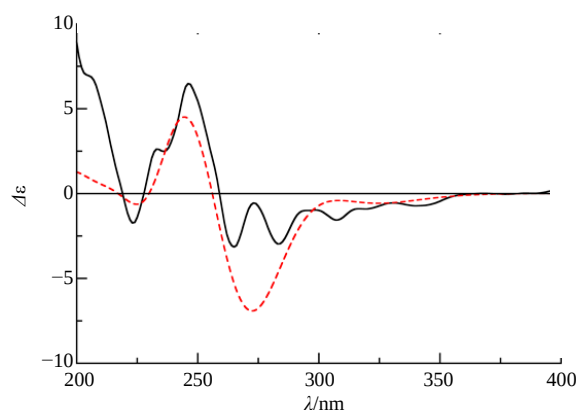


图 2 化合物 1 理论计算 ECD *R* 构型 (---) 与实验测定 ECD (—)

Fig. 2 Calculated *R* configuration (---) and experimental ECD (—) spectra of compound 1

oxo-4*H*-chromen-2-yl)-4-oxopentanoic acid, 确定为新化合物, 命名为 (*R*)-土茯苓色酮 A (glabachromone A)。

化合物 2: 白色结晶 (甲醇); $[\alpha]_D^{25} -20.1^\circ$ (c 0.4, CH₃OH); ESI-MS *m/z*: 307 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.64 (1H, s, 5-OH), 6.44 (1H, s, H-3), 6.32 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 4.34 (1H, dd, *J* = 8.4, 6.3 Hz, H-3'), 3.61 (3H, d, *J* = 1.6 Hz, COOCH₃), 3.07 (1H, dd, *J* = 17.1, 8.4 Hz, H-2'a), 2.88 (1H, dd, *J* = 17.1, 6.3 Hz, H-2'b), 2.26 (3H, d, *J* = 1.6 Hz, H-5'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.4 (C-2), 110.18 (C-3), 182.1 (C-4), 104.2 (C-4a), 161.9 (C-5), 99.5 (C-6), 165.0 (C-7), 94.4 (C-8), 158.2 (C-8a), 171.6 (C-1'), 32.7 (C-2'), 53.2 (C-3'), 202.5 (C-4'), 29.1 (C-5'), 53.2 (OCH₃)。以上数据与文献对比^[4], 鉴定化合物 2 为 (*R*)-花柏色酮。

化合物 3: 白色粉末; ESI-MS *m/z*: 305 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.91 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 7-OH), 9.03 (1H, s, 3'-OH), 8.98 (1H, s, 4'-OH), 6.88 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2'), 6.76 (2H, m, H-5', 6'), 5.91 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 5.87 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.75 (1H, d, *J* = 6.2 Hz, 3-OH), 4.98 (1H, d, *J* = 11.1 Hz, H-2), 4.50 (1H, dd, *J* = 11.2, 6.2 Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 83.5 (C-2), 72.0 (C-3), 198.2 (C-4), 95.5 (C-4a), 163.0 (C-5), 100.9 (C-6), 163.8 (C-7), 96.5 (C-8), 167.5 (C-8a), 128.5 (C-1'), 115.6 (C-2'), 146.2 (C-3'), 145.4 (C-4'), 115.8 (C-5'), 119.8 (C-6')。以上数

据与文献对比^[5], 鉴定化合物 3 为花旗松素。

化合物 4: 黄色粉末; ESI-MS *m/z*: 289 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.15 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 9.08 (1H, s, 4'-OH), 9.03 (1H, s, 3'-OH), 6.88 (1H, s, H-2'), 6.75 (2H, s, H-5', 6'), 5.89 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.88 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 5.38 (1H, dd, *J* = 12.5, 3.1 Hz, H-2), 3.19 (1H, dd, *J* = 17.1, 12.5 Hz, H-3a), 2.68 (1H, dd, *J* = 17.1, 3.2 Hz, H-3b); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.9 (C-2), 42.5 (C-3), 196.8 (C-4), 163.4 (C-5), 95.4 (C-6), 163.9 (C-7), 96.2 (C-8), 167.1 (C-9), 102.3 (C-10), 129.9 (C-1'), 114.8 (C-2'), 146.2 (C-3'), 145.6 (C-4'), 115.8 (C-5'), 118.4 (C-6')。以上数据与文献对比^[6], 鉴定化合物 4 为北美圣草素。

化合物 5: 白色粉末; ESI-MS *m/z*: 273 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.15 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 9.58 (1H, s, 4'-OH), 7.32 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 5.88 (2H, brs, H-6, 8), 5.44 (1H, dd, *J* = 12.8, 3.0 Hz, H-2), 3.26 (1H, dd, *J* = 17.1, 12.8 Hz, H-3a), 2.28 (1H, dd, *J* = 17.1, 3.1 Hz, H-3b); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.9 (C-2), 42.4 (C-3), 196.8 (C-4), 95.4 (C-4a), 163.4 (C-5), 102.2 (C-6), 164.0 (C-7), 96.3 (C-8), 167.1 (C-8a), 129.3 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', 5'), 158.2 (C-4')。以上数据与文献对比^[7], 鉴定化合物 5 为柚皮素。

化合物 6: 黄色粉末; ESI-MS *m/z*: 289 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.89 (1H, s, 5-OH), 9.00 (2H, s, H-3', 5'), 6.88 (1H, s, H-4'), 6.75 (2H, s, H-2', 6'), 5.90 (1H, s, H-8), 5.85 (1H, s, H-6), 5.74 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-2), 4.97 (1H, d, *J* = 11.1 Hz, H-3a), 4.49 (1H, dd, *J* = 11.1, 4.8 Hz, H-3b); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.5 (C-2), 42.1 (C-3), 196.5 (C-4), 163.0 (C-5), 95.9 (C-6), 95.1 (C-8), 166.7 (C-7), 163.6 (C-9), 101.9 (C-10), 129.6 (C-1'), 114.5 (C-2'), 145.8 (C-3'), 118.1 (C-4'), 115.5 (C-6'), 145.3 (C-5')。以上数据与文献对比^[8], 鉴定化合物 6 为 3',5',5,7-四羟基二氢黄酮。

化合物 7: 黄色粉末; ESI-MS *m/z*: 303 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.16 (1H, s, 5-OH), 7.09 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.90 (1H, dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, H-6'), 6.79 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5'), 5.89 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.88 (1H, d, *J* = 2.1 Hz,

H-8), 5.43 (1H, dd, $J = 12.9, 2.9$ Hz, H-2), 3.79 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.32 (1H, dd, $J = 17.1, 12.9$ Hz, H-3b), 2.68 (1H, dd, $J = 17.1, 3.0$ Hz, H-3a); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 79.2 (C-2), 42.6 (C-3), 196.9 (C-4), 164.0 (C-5), 167.2 (C-7), 95.5 (C-8), 163.4 (C-9), 102.2 (C-10), 129.9 (C-1'), 111.6 (C-2'), 148.0 (C-3'), 147.4 (C-4'), 120.2 (C-6'), 115.6 (C-5'), 96.3 (C-6), 56.2 (3'-OCH₃)。以上数据与文献对比^[9], 鉴定化合物 **7** 为高圣草素。

化合物 **8**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 303 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.19 (1H, s, 5-OH), 10.66 (1H, s, 7-OH), 9.57 (1H, s, 4'-OH), 7.30 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.96 (1H, s, H-8), 5.41 (1H, dd, $J = 12.9, 3.0$ Hz, H-2), 3.66 (3H, s, 6-OCH₃), 3.25 (1H, dd, $J = 17.1, 12.9$ Hz, H-3), 2.68 (1H, dd, $J = 17.1, 3.0$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 79.0 (C-2), 42.5 (C-3), 197.6 (C-4), 155.6 (C-5), 129.4 (C-6), 95.5 (C-8), 158.5 (C-7), 160.0 (C-9), 102.3 (C-10), 129.4 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', 5'), 158.2 (C-4'), 60.5 (6-OCH₃)。以上数据与文献对比^[10], 鉴定化合物 **8** 为 6-甲氧基柚皮素。

化合物 **9**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 289 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.91 (1H, s, 5-OH), 7.31 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 5.91 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.86 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.75 (1H, s, 3-OH), 5.05 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-2), 4.58 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 82.9 (C-2), 71.5 (C-3), 197.8 (C-4), 163.4 (C-5), 96.2 (C-6), 167.4 (C-7), 95.2 (C-8), 162.6 (C-9), 100.3 (C-10), 126.7 (C-1'), 129.8 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 158.2 (C-4')。以上数据与文献对比^[11], 鉴定化合物 **9** 为二氢山柰酚。

化合物 **10**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 333 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.19 (1H, s, 5-OH), 9.15 (1H, s, 3'-OH), 7.08 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, dd, $J = 8.1, 2.1$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 5.98 (1H, s, H-8), 5.40 (1H, dd, $J = 13.0, 3.0$ Hz, H-2), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.66 (3H, s, 6-OCH₃), 3.29 (1H, dd, $J = 17.2, 13.0$ Hz, H-3b), 2.68 (1H, dd, $J = 17.2, 3.0$ Hz, H-3a); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.7 (C-2), 42.1 (C-3), 197.0 (C-4), 157.6 (C-5), 129.3 (C-6), 157.9 (C-7), 95.0 (C-8),

159.5 (C-9), 101.7 (C-10), 128.9 (C-1'), 111.0 (C-2'), 146.8 (C-3'), 147.4 (C-4'), 115.0 (C-5'), 119.6 (C-6'), 55.6 (4'-OCH₃), 59.9 (6-OCH₃)。以上数据与文献对比^[12], 鉴定化合物 **10** 为 6-甲氧基橙皮素。

化合物 **11**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 451 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, methanol-*d*₄) δ : 6.86 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.74 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6'), 6.71 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 5.82 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.80 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 4.97 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-2), 4.48 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-3), 4.15 (1H, m, H-1''), 3.95 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2''), 3.56 (1H, dd, $J = 9.6, 3.3$ Hz, H-3''), 3.44 (1H, m, H-4''), 3.21 (1H, m, H-5''), 1.09 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ¹³C-NMR (150 MHz, methanol-*d*₄) δ : 82.6 (C-2), 77.2 (C-3), 194.6 (C-4), 164.2 (C-5), 96.0 (C-6), 167.2 (C-7), 94.9 (C-8), 162.7 (C-9), 101.1 (C-10), 127.8 (C-1'), 114.9 (C-2'), 145.2 (C-3'), 146.0 (C-4'), 114.1 (C-5'), 119.1 (C-6'), 100.8 (C-1''), 70.4 (C-2''), 70.8 (C-3''), 72.4 (C-4''), 69.1 (C-5''), 16.5 (C-6'')。以上数据与文献对比^[13], 鉴定化合物 **11** 为落新妇苷。

化合物 **12**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 451 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, methanol-*d*₄) δ : 6.97 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 6.86 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.00 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.95 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 5.44 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 4.98 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 4.21 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 3.70 (1H, dd, $J = 3.4, 1.6$ Hz, H-2''), 3.47 (1H, dd, $J = 9.6, 3.4$ Hz, H-3''), 3.23 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-4''), 2.50 (1H, m, H-5''), 0.96 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, methanol-*d*₄) δ : 80.7 (C-2), 74.2 (C-3), 192.9 (C-4), 164.8 (C-5), 96.0 (C-6), 167.4 (C-7), 94.8 (C-8), 163.1 (C-9), 100.4 (C-10), 127.3 (C-1'), 114.9 (C-2'), 144.9 (C-3'), 145.3 (C-4'), 113.8 (C-5'), 118.0 (C-6'), 98.8 (C-1''), 70.6 (C-2''), 70.6 (C-3''), 71.9 (C-4''), 67.0 (C-5''), 16.4 (C-6'')。以上数据与文献对比^[14], 鉴定化合物 **12** 为异落新妇苷。

化合物 **13**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 451 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, methanol-*d*₄) δ : 6.98 (1H, brs, H-2'), 6.86 (1H, brd, $J = 8.3$ Hz, H-6'), 6.83 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 5.94 (1H, s, H-6), 5.92 (1H, s, H-8), 5.06 (1H, brs, H-1''), 4.89 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-2), 4.54 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-3), 3.91 (1H, d, $J =$

3.2 Hz, H-2''), 3.28 (1H, dd, $J = 9.6$, 3.2 Hz, H-3''), 3.10 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-4''), 2.21 (1H, dq, $J = 9.6$, 6.2 Hz, H-5''), 0.80 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, methanol- d_4) δ : 82.5 (C-2), 77.2 (C-3), 194.6 (C-4), 163.9 (C-5), 96.2 (C-6), 167.1 (C-7), 95.0 (C-8), 162.6 (C-9), 101.1 (C-10), 127.9 (C-1'), 115.1 (C-2'), 145.0 (C-3'), 145.9 (C-4'), 114.3 (C-5'), 119.3 (C-6'), 100.7 (C-1''), 70.4 (C-2''), 70.8 (C-3''), 72.5 (C-4''), 69.2 (C-5''), 16.6 (C-6''). 以上数据与文献对比^[14], 鉴定化合物 **13** 为新落新妇苷。

化合物 **14**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 451 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; ^1H -NMR (400 MHz, methanol- d_4) δ : 6.90 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.75 (1H, dd, $J = 8.2$, 1.9 Hz, H-6'), 6.70 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 5.87 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.83 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.23 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 4.15 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3), 3.97 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-1''), 3.56 (1H, dd, $J = 3.4$, 1.7 Hz, H-2''), 3.40 (2H, m, H-3'', 4''), 3.17 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-5''), 1.04 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, methanol- d_4) δ : 180.9 (C-2), 77.0 (C-3), 92.5 (C-4), 164.6 (C-5), 95.9 (C-6), 167.4 (C-7), 94.6 (C-8), 163.1 (C-9), 101.2 (C-10), 127.1 (C-1'), 114.8 (C-2'), 144.9 (C-3'), 145.3 (C-4'), 113.9 (C-5'), 118.1 (C-6'), 100.8 (C-1''), 70.2 (C-2''), 70.7 (C-3''), 72.3 (C-4''), 69.2 (C-5''), 16.1 (C-6''). 以上数据与文献对比^[14], 鉴定化合物 **14** 为新异落新妇苷。

化合物 **15**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 435 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; ^1H -NMR (600 MHz, methanol- d_4) δ : 7.36 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.94 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.90 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.11 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-2), 4.61 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-3), 4.50 (1H, brs, H-1''), 4.02 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-4''), 3.70 (1H, dd, $J = 9.6$, 3.3 Hz, H-2''), 3.54 (1H, dd, $J = 3.3$, 1.7 Hz, H-3''), 3.33 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-5''), 1.21 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (150 MHz, methanol- d_4) δ : 82.4 (C-2), 77.3 (C-3), 194.6 (C-4), 164.0 (C-5), 96.1 (C-6), 167.1 (C-7), 95.0 (C-8), 162.7 (C-9), 101.1 (C-10), 127.2 (C-1'), 128.7 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 158.0 (C-4'), 100.8 (C-1''), 70.4 (C-2''), 70.8 (C-3''), 72.5 (C-4''), 69.2 (C-5''), 16.5 (C-6''). 以上数据与文献对比^[5], 鉴定化合物 **15** 为黄杞苷。

化合物 **16**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 435 [$\text{M} +$

H] $^+$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.77 (1H, s, 5-OH), 9.50 (1H, s, 7-OH), 7.26 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-2', 6'), 6.76 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-3', 5'), 5.97 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.93 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.61 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 4.76 (1H, s, H-1''), 4.17 (1H, dd, $J = 4.1$, 1.8 Hz, H-3), 3.30 (1H, m, H-2''), 3.18 (1H, m, H-3''), 3.03 (1H, td, $J = 9.5$, 5.2 Hz, H-4''), 2.32 (1H, m, H-5''), 0.80 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 80.5 (C-2), 76.0 (C-3), 193.1 (C-4), 164.36 (C-5), 96.5 (C-6), 167.5 (C-7), 95.4 (C-8), 163.0 (C-9), 101.2 (C-10), 126.3 (C-1'), 128.7 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 157.9 (C-4'), 101.0 (C-1''), 70.4 (C-2''), 70.8 (C-3''), 72.0 (C-4''), 69.6 (C-5''), 17.9 (C-6''). 以上数据与文献对比^[5], 鉴定化合物 **16** 为异黄杞苷。

化合物 **17**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 303 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 7.68 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.5$, 2.2 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.1 (C-2), 136.0 (C-3), 176.4 (C-4), 161.0 (C-5), 98.7 (C-6), 164.4 (C-7), 93.9 (C-8), 156.4 (C-9), 103.6 (C-10), 122.5 (C-1'), 115.6 (C-2'), 147.3 (C-3'), 145.4 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.3 (C-6'). 以上数据与文献对比^[7], 鉴定化合物 **17** 为槲皮素。

化合物 **18**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 271 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.75 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.53 (1H, s, H-3), 6.18 (1H, s, H-8), 6.04 (1H, s, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.3 (C-2), 102.2 (C-3), 182.3 (C-4), 158.2 (C-5), 99.3 (C-6), 164.7 (C-7), 94.0 (C-8), 161.5 (C-9), 103.4 (C-10), 121.8 (C-1'), 128.0 (C-2', 6'), 115.7 (C-3', 5'), 161.4 (C-4'). 以上数据与文献对比^[5], 鉴定化合物 **18** 为芹菜素。

化合物 **19**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 317 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; ^1H -NMR (600 MHz, methanol- d_4) δ : 7.84 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3', 5'), 6.59 (1H, s, H-3), 6.56 (1H, s, H-8), 3.88 (H, s, 6-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, methanol- d_4) δ : 165.0 (C-2), 102.0 (C-3), 182.9 (C-4), 153.3 (C-5), 131.5 (C-6), 157.4 (C-7), 93.9 (C-8), 152.6 (C-9), 104.4 (C-10), 121.9 (C-1'), 128.1 (C-2', 6'), 115.6 (C-3',

5'), 161.4 (C-4'), 59.5 (6-OCH₃)。以上数据与文献对比^[9], 鉴定化合物 **19** 为高车前素。

化合物 **20**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 287 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, methanol-*d*₄) δ : 8.09 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, methanol-*d*₄) δ : 147.0 (C-2), 136.4 (C-3), 176.4 (C-4), 161.1 (C-5), 98.9 (C-6), 165.3 (C-7), 94.0 (C-8), 156.7 (C-9), 103.1 (C-10), 122.2 (C-1'), 129.9 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 159.6 (C-4')。以上数据与文献对比^[7], 鉴定化合物 **20** 为山柰酚。

化合物 **21**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 341 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.43 (1H, s, 5-OH), 8.33 (1H, s, H-2), 6.38 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.21 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 5.23 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-1'), 3.67~3.29 (4H, m, H-2'~5'), 1.14 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 148.5 (C-2), 138.5 (C-3), 177.5 (C-4), 105.2 (C-4a), 162.0 (C-5), 99.3 (C-6), 164.9 (C-7), 94.4 (C-8), 157.7 (C-8a), 101.0 (C-1'), 70.4 (C-2'), 70.7 (C-3'), 72.0 (C-4'), 70.2 (C-5'), 18.3 (C-6')。以上数据与文献对比^[15], 鉴定化合物 **21** 为光叶菝葜苷。

化合物 **22**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 179 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.70 (1H, s, 5-OH), 8.19 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-2), 6.37 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.28 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-3), 6.20 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 158.0 (C-2), 111.0 (C-3), 181.8 (C-4), 162.1 (C-5), 99.5 (C-6), 164.9 (C-7), 94.4 (C-8), 158.3 (C-9), 105.4 (C-10)。以上数据与文献对比^[16], 鉴定化合物 **22** 为 5,7-二羟基色原酮。

化合物 **23**: 白色结晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 291 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.19 (1H, s, 5-OH), 8.95 (1H, s, 7-OH), 8.87 (1H, s, 3'-OH), 8.82 (1H, s, 4'-OH), 6.72 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.69 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.60 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-6'), 5.89 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 5.69 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-6), 4.87 (1H, d, J = 5.1 Hz, H-2), 4.48 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-3), 2.66 (1H, dd, J = 16.0, 5.1 Hz, H-4a), 2.35 (1H, dd, J = 16.0, 7.4 Hz, H-4b); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 80.9 (C-2), 66.2 (C-3), 27.8 (C-4), 156.4 (C-5), 95.0 (C-6), 156.1 (C-7), 93.8 (C-8), 155.3 (C-9), 99.0 (C-10), 130.5

(C-1'), 115.0 (C-2'), 144.8 (C-3', 4'), 114.4 (C-5'), 118.3 (C-6')。以上数据与文献对比^[17], 鉴定化合物 **23** 为儿茶素。

化合物 **24**: 白色结晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 291 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.11 (1H, s, 5-OH), 8.90 (1H, s, 7-OH), 8.80 (1H, s, 3'-OH), 8.71 (1H, s, 4'-OH), 6.90 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.67 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.65 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6'), 5.90 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 5.72 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-6), 4.74 (1H, brs, H-2), 4.66 (1H, d, J = 4.5 Hz, 3-OH), 4.01 (1H, brs, H-3), 2.68 (1H, dd, J = 16.3, 4.5 Hz, H-4a), 2.48 (1H, dd, J = 16.4, 3.6 Hz, H-4b); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.5 (C-2), 65.4 (C-3), 28.7 (C-4), 157.0 (C-5), 95.5 (C-6), 156.7 (C-7), 94.5 (C-8), 156.2 (C-9), 99.0 (C-10), 131.1 (C-1'), 115.4 (C-2'), 145.0 (C-3'), 144.9 (C-4'), 115.2 (C-5'), 118.4 (C-6')。以上数据与文献对比^[18], 鉴定化合物 **24** 为表儿茶素。

化合物 **25**: 红色粉末; $[\alpha]_D^{25} + 17.6^\circ$ (c 0.1, CH₃OH); ESI-MS m/z : 453 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.89 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 6.68 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.65 (1H, dd, J = 8.1, 1.9 Hz, H-6'), 6.57 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5''), 6.41 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2''), 6.35 (1H, dd, J = 8.2, 2.2 Hz, H-6''), 6.22 (1H, s, H-6), 4.73 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-7''), 4.47 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-3), 3.14 (1H, dd, J = 15.7, 6.8 Hz, H-4a), 2.78 (2H, m, H-4b, 8'a), 2.64 (1H, dd, J = 16.8, 3.3 Hz, H-8'b); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.5 (C-2), 64.6 (C-3), 28.9 (C-4), 156.1 (C-5), 95.3 (C-6), 150.6 (C-7), 104.3 (C-8), 104.4 (C-9), 152.2 (C-10), 133.4 (C-1'), 114.8 (C-2'), 145.6 (C-3'), 144.8 (C-4'), 115.4 (C-5'), 117.8 (C-6'), 130.8 (C-1''), 114.4 (C-2''), 145.1 (C-3''), 144.4 (C-4''), 116.1 (C-5''), 117.8 (C-6''), 33.6 (C-7''), 37.9 (C-8''), 168.5 (C-9'')。以上数据与文献对比^[18], 鉴定化合物 **25** 为金鸡纳素 Ib。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 19.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典-上册 [M]. 缩印本. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 91.
- [3] 李见明, 李国信, 姜春梅, 等. 土茯苓总苷片 I 期临床人体耐受性研究 [J]. 中国临床药理学杂志, 2009,

- 25(6): 492-494.
- [4] Xiao D, Kuroyanagi M, Itani T, et al. Studies on constituents from *Chamaecyparis pisifera* and antibacterial activity of diterpenes [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(11): 1479-1481.
- [5] 周媛媛, 宋红娟, 陈晗, 等. 青龙衣黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(15): 3588-3592.
- [6] 梁永红, 叶敏, 韩健, 等. 骨碎补的木脂素和黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(1): 25-30.
- [7] 李倩. 核桃花化学成分的研究 [J]. 中草药, 2021, 52(24): 7413-7419.
- [8] Gao L L, Xu X D, Yang J S. Chemical constituents of the roots of *Rheum officinale* [J]. *Chem Nat Compd*, 2013, 49(4): 603-605.
- [9] 宋楷, 郑晓珂, 张靖柯, 等. 一年蓬的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2016, 51(17): 1462-1466.
- [10] 亢文佳, 富艳彬, 李达翔, 等. 荔枝草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(11): 1589-1592.
- [11] 张云封, 咎妮利, 朱枝祥, 等. 苗药血人参中黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(12): 3485-3492.
- [12] Fletcher J N, Kinghorn A D, Slack J P, et al. In vitro evaluation of flavonoids from *Eriodictyon californicum* for antagonist activity against the bitterness receptor hTAS2R31 [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(24): 13117-13121.
- [13] 陆弘, 周福军, 单淇, 等. 黄杞叶化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2016, 33(12): 945-949.
- [14] 彭财英, 程双, 熊艳芬, 等. 土茯苓中 2 个新化学成分 [J]. 药学学报, 2022, 57(6): 1855-1862.
- [15] 熊呈琦, 张红生, 康利平, 等. 圆锥菝葜的化学成分研究 [J]. 军事医学, 2011, 35(2): 128-130.
- [16] 王延亮, 段松冷, 张庆英, 等. 岩木瓜茎干的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(3): 333-336.
- [17] 刘志华, 王金兰, 赵明, 等. 工业大麻地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(15): 4463-4472.
- [18] 陈圣加, 黄应正, 卢健, 等. 番石榴根中酚酸类化学成分分离鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(2): 169-174.

[责任编辑 王文倩]

• 封面图片介绍 •

佛 手



佛手为芸香科植物佛手 *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle 的干燥果实。常绿灌木或小乔木，高达丈余，新枝三棱形，单叶互生，长椭圆形，有透明油点，皮鲜黄色，皱而有光泽，顶端分歧，常张开如手指状，故名佛手，肉白，无种子。

佛手根、茎、叶、花、果均可入药，其果实味辛、苦，性温，归肝、脾、肺经，具有舒肝理气、和胃化痰的功效。主治肝气郁结之胁痛、胸闷，肝胃不和、脾胃气滞之脘腹胀痛、噯气、恶心，久咳痰多。

佛手手指状肉条形，质量可达 2 kg，果皮淡黄色，粗糙，果皮甚厚，难剥离，内皮白色或略淡黄色，棉质，松软，瓢囊 10~15 瓣，果肉无色，近透明或淡乳黄色，爽脆，味酸或略甜，有香气；种子小，平滑，子叶乳白色，多或单胚。通常无种子。花期 4~5 月，果期 10~11 月。