

• 化学成分 •

花椒果皮正丁醇部分化学成分研究

王玉萍¹, 史波林², 刘琚琪¹, 陈琳¹, 黄帅¹, 赵镭², 周先礼^{1*}

1. 西南交通大学生命科学与工程学院, 四川 成都 610031

2. 中国标准化研究院食品与农业标准化研究所, 北京 100088

摘要: 目的 对花椒 *Zanthoxylum bungeanum* 果皮正丁醇部分化学成分进行研究。方法 利用大孔树脂柱色谱、硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、半制备 HPLC 等方法进行分离纯化, 并综合应用 HR-ESI-MS、NMR、IR、CD 等多种波谱方法确定化合物结构。结果 从花椒果皮正丁醇部分分离得到 25 个化合物, 分别鉴定为 2 α ,3 β -dihydroxy-3 α -vanilloylmethyl- γ -lactone (1)、phellolactone (2)、香草酸 (3)、异香草酸 (4)、4-hydroxycryptone (5)、ZP-amide A (6)、ZP-amide B (7)、ZP-amide D (8)、马齿苋酰胺 E (9) 佛手柑内酯 (10)、(±)-dorsteniol (11)、苔黑酚葡萄糖苷 (12)、phloracetophenone 4-*O*- β -D-glucopyranoside (13)、(1*R*,2*R*,4*S*)-*trans*-2-hydroxy-1,8-cineole-2-*O*- β -D-glucopyranoside (14)、(3*S*,6*S*)-6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl-2*H*-pyran-3-yl-6-*O*- β -D-glucopyranoside (15)、*trans*-linalool-3,6-oxide-7-*O*- β -D-glucopyranoside (16)、betulaboside A (17)、大豆苷 (18)、葛根素 (19)、金丝桃苷 (20)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (21)、槲皮素-3-*O*- β -D-鼠李糖苷 (22)、扁蓄苷 (23)、橙皮苷 (24) 和 tamarixetin 7-rutinoside (25)。结论 化合物 1 为新的 γ -内酯类化合物, 命名为异花椒戊内酯 (isophellolactone), 化合物 1、2、9、11、13、14、17~19 和 22、23 系首次从花椒属植物中分离得到, 化合物 5、10、15 和 24 系首次从花椒中分离得到。

关键词: 花椒; 异花椒戊内酯; 马齿苋酰胺 E; 葛根素; 槲皮素-3-*O*- β -D-鼠李糖苷; 扁蓄苷

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2023)05-1353-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.05.001

Chemical constituents of *n*-butanol fraction of pericarps of *Zanthoxylum bungeanum*

WANG Yu-ping¹, SHI Bo-lin², LIU Jun-qi¹, CHEN Lin¹, HUANG Shuai¹, ZHAO Lei², ZHOU Xian-li¹

1. School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China.

2. Food and Agriculture Standardization Institute, China National Institute of Standardization, Beijing 100088, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of pericarps of Huajiao (*Zanthoxylum bungeanum*). **Method** The *n*-butanol fraction of pericarps of *Z. bungeanum* was isolated and purified by macroporous resin column chromatography, silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography and semi-preparative HPLC. And their structures were elucidated by various spectroscopic methods, such as HR-ESI-MS, NMR, IR, CD, et al. **Result** A total of 25 compounds were isolated from the *n*-butanol fraction of pericarps of *Z. bungeanum*. They were identified as 2 α ,3 β -dihydroxy-3 α -vanilloylmethyl- γ -lactone (1), phellolactone (2), vanillic acid (3), isovanillic acid (4), 4-hydroxycryptone (5), ZP-amide A (6), ZP-amide B (7), ZP-amide D (8), oleracein E (9), bergapten (10), (±)-dorsteniol (11), orcinol glucoside (12), phloracetophenone 4-*O*- β -D-glucopyranoside (13), (1*R*,2*R*,4*S*)-*trans*-2-hydroxy-1,8-cineole-2-*O*- β -D-glucopyranoside (14), (3*S*,6*S*)-6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl-2*H*-pyran-3-yl-6-*O*- β -D-glucopyranoside (15), *trans*-linalool-3,6-oxide-7-*O*- β -D-glucopyranoside (16), betulaboside A (17), daidzin (18), puerarin (19), hyperin (20), quercetin 3-*O*- β -D-glucopyranoside (21), quercetin 3-*O*- β -D-rhamnoside (22),

收稿日期: 2022-08-20

基金项目: 四川省中医药管理局 2020 年度花椒药用价值研发专项 (2020HJZX002); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目 (562018Y-5983); 国家市场监督管理总局科技计划项目 (2019MK117)

作者简介: 王玉萍, 女, 硕士研究生在读, 主要从事天然产物的研究。E-mail: 2210234189@qq.com

***通信作者:** 周先礼, 男, 博士, 博士生导师。E-mail: zhoulx@swjtu.edu.cn

avicularin (23), hesperidine (24) and tamarixetin 7-rutinoside (25). **Conclusion** Compound 1 is obtained as a new γ -lactone named as isophellolactone. Compounds 1—2, 9, 11, 13—14, 17—19 and 22—23 are isolated from *Zanthoxylum* for the first time. Compounds 5, 10, 15 and 24 are isolated from *Z. bungeanum* for the first time.

Key words: *Zanthoxylum bungeanum* Maxim.; isophellolactone; oleracein E; puerarin; quercetin 3-*O*- β -*D*-glucopyranoside; avicularin

花椒 *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. 系芸香科 (Rutaceae) 花椒属 *Zanthoxylum* L. 落叶小乔木, 该属植物广泛分布于亚洲、非洲、大洋洲和北美洲的热带和亚热带地区。全世界约有 250 种, 我国有 39 个种、14 个变种^[1], 主要分布于云南、贵州、四川、西藏、广西及广东等省区。花椒既是我国传统的香料和调味品, 也是一种中药材, 其果实、根、茎皆可入药。《中国药典》2020 年版记载, 花椒有“温中止痛, 杀虫止痒”的功效, 可用于治疗脘腹冷痛、呕吐泄泻、虫积腹痛、蛔虫症、湿疹和瘙痒^[2]。现代药理学研究表明花椒有诸多药理作用, 如抗菌、杀虫、抗氧化、抗肿瘤、局部麻醉、抗炎镇痛和抑制血小板凝集等^[3-5]。

目前从花椒中分离得到的非挥发油成分主要包括 41 个酰胺、24 个黄酮、18 个芳香糖苷、17 个生物碱和 12 个香豆素。其中酰胺、生物碱和香豆素主要来源于二氯甲烷层和醋酸乙酯层; 黄酮主要来源于醋酸乙酯层、丙酮层和水层; 芳香糖苷主要来源于正丁醇层和水层。研究表明这些芳香糖苷类化合物具有镇咳、祛痰、平喘^[6]、抗抑郁^[7]、抗肿瘤^[8]和抗炎^[9]等诸多生物活性。综上所述, 花椒大极性部分药用价值良好, 开发前景广阔, 但对其成分研究不足。因此本实验对花椒果皮正丁醇部分化学成分展开研究, 以期发现结构新颖、生物活性良好的化合物, 丰富花椒属植物化学成分, 促进花椒属植物药用资源的开发。总共从花椒果皮中分离得到 25 个化合物, 分别鉴定为 isophellolactone (1)、phellolactone (2)、香草酸 (vanillic acid, 3)、异香草酸 (isovanillic acid, 4)、4-hydroxycryptone (5)、ZP-amide A (6)、ZP-amide B (7)、ZP-amide D (8)、马齿苋酰胺 E (oleracein E, 9)、佛手柑内酯 (bergapten, 10)、(±)-dorsteniol (11)、苔黑酚葡萄糖苷 (orcinol glucoside, 12)、phloracetophenone 4-*O*- β -*D*-glucopyranoside (13)、(1*R*,2*R*,4*S*)-*trans*-2-hydroxy-1,8-cineole-2-*O*- β -*D*-glucopyranoside (14)、(3*S*,6*S*)-6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl-2*H*-pyran-3-yl-6-*O*- β -*D*-glucopyranoside (15)、*trans*-linalool-3,6-oxide-7-*O*- β -*D*-glucopyranoside (16)、

betulabuside A (17)、大豆苷 (daidzin, 18)、葛根素 (puerarin, 19)、金丝桃苷 (hyperin, 20)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (quercetin 3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 21)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-鼠李糖苷 (quercetin 3-*O*- β -*D*-rhamnoside, 22)、扁蓄苷 (avicularin, 23)、橙皮苷 (hesperidine, 24)、tamarixetin 7-rutinoside (25)。其中化合物 1 为新化合物, 化合物 1、2、9、11、13、14、17~19、22 和 23 系首次从花椒属植物中分离得到, 化合物 5、10、15 和 24 系首次从花椒中分离得到。

1 仪器与试剂

Bruker AV 400MHz、AV 600MHz 型核磁共振波谱仪; FTIR-650 型傅里叶红外光谱仪; UV-9000S 双光束紫外/可见分光光度计 (上海精密仪器仪表有限公司); Chirascan 型圆二色谱仪 (英国物理光学公司); Waters ACQUITY UPLC/Xevo G2-S TOF 型超高效液质联用仪; 分析型 HPLC 仪器 (2487 分析型, 美国 Waters 公司); 半制备型 HPLC 仪器 (Delta 600 半制备型, 美国 Waters 公司); NP 700 型中压制备色谱仪 (汉邦科技有限公司); 半制备 HPLC 色谱柱 (SymmetryPrep™ C₁₈, 300 mm×19 mm, 7 μ m, 美国 Waters 公司); 柱色谱硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工有限公司); 薄层色谱硅胶 H (青岛海洋化工有限公司); LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20, 40~63 μ m, GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司); ODS 柱色谱填料 (ODS-A-HG, 50 μ m, YMC 公司); 大孔树脂 D-101 (天津市致远化学试剂有限公司); Hei-vap digital G3 型旋转蒸发仪 (Heidolph 公司)。

花椒果皮购自陕西宝鸡, 由西南交通大学生命科学与工程学院宋良科教授鉴定为花椒 *Z. bungeanum* Maxim. 的干燥果皮。标本 (201907-ZXL-HJ-1) 保存于西南交通大学生命科学与工程学院。

2 提取与分离

取干燥花椒果皮 300 kg, 粉碎后用甲醇回流提取 3 次, 滤液减压浓缩得花椒果皮总浸膏 (20 kg), 将总浸膏混悬于水后依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取, 得到石油醚部分 (4.2 kg)、醋酸乙

酯部分(7.5 kg)、正丁醇部分(3.7 kg)和水部分(4.5 kg)。将正丁醇部分经大孔树脂柱色谱进行粗分段,以乙醇-水(1:3、1:1、3:1、1:0)进行梯度洗脱,合并洗脱流分得到 A(1.2 kg)、B(1.5 kg)、C(700 g)和 D(300 g) 4 个部分。取 A 部分再次用大孔树脂柱色谱进行粗分段,依次用乙醇-水(1:9、10:0)进行洗脱,合并流分得到 A-1(700 g)和 A-2(500 g) 2 个部分。A-1 经硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯-甲醇(2:1:0、0:1:0、0:5:1、0:1:1、0:0:1)进行梯度洗脱,合并洗脱馏分得到 5 个部分 Fr. 1(7.2 g)、Fr. 2(180.5 g)、Fr. 3(370.4 g)、Fr. 4(78.6 g)和 Fr. 5(41.3 g)。

Fr. 1 经硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯(15:1~0:1)进行梯度洗脱,得到 9 个部分 Fr. 1.1~1.9。Fr. 1.4 经硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯(15:1~3:1)梯度洗脱,得到化合物 **5**(18 mg)和 **10**(21 mg)。Fr. 1.5 经硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯(12:1~3:1)洗脱,得到化合物 **3**(76 mg)和 **4**(31 mg)。

取 Fr. 2 段 30 g,经中压制备液相色谱进行分离,以甲醇-水(1:9~7:3)进行梯度洗脱,合并流分得到 3 个部分 Fr. 2.1~2.3。Fr. 2.1(15 g)经硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(60:1~5:1)洗脱,合并流分得 18 个部分 Fr. 2.1.1~2.1.18。Fr. 2.1.5 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离,以甲醇-水(5:5~8:2)洗脱,得到化合物 **11**(23 mg); Fr. 2.1.6 经半制备 HPLC 分离,以甲醇-水(35:65)洗脱,得到化合物 **2**(24 mg); Fr. 2.1.7 经重结晶(甲醇)得到化合物 **9**(120 mg),剩余母液经半制备 HPLC 分离,以甲醇-水(35:65)进行洗脱,得到化合物 **1**(9 mg)。Fr. 2.1.10 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,以甲醇-水(5:5~8:2)洗脱,得到化合物 **6**(49 mg); Fr. 2.1.12 经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水(10:90~40:60)洗脱,得到化合物 **15**(28 mg); Fr. 2.1.13 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,以甲醇-水(5:5~8:2)洗脱,得到化合物 **14**(31 mg)。Fr. 2.1.15 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,以甲醇-水(7:3)洗脱,得到化合物 **17**(20 mg)。Fr. 2.1.16 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,以甲醇-水(5:5~9:1)洗脱,得到化合物 **12**(64 mg)和 **13**(47 mg)。Fr. 2.1.17 经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水(10:90~30:70)洗脱,得到化合物 **18**(78 mg)。Fr. 2.1.18 经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水(10:90~40:60)洗脱,

得到化合物 **19**(16 mg)。Fr. 2.2(7 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,以甲醇-水(5:5~10:0)洗脱,得到 5 个部分 Fr. 2.2.1~2.2.5。Fr. 2.2.1 经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水(10:90~40:60)洗脱,得到化合物 **8**(45 mg)和 **16**(36 mg)。Fr. 2.2.5 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,以甲醇-水(5:5~9:1)洗脱,得到化合物 **21**(78 mg)和 **22**(83 mg)。Fr. 2.3(3 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,以甲醇-水(5:5~9:1)洗脱,得到化合物 **23**(25 mg)。

取 Fr. 3 段 10 g,经硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(18:1~1:1)洗脱,得到 20 个部分 Fr. 3.1~3.20。Fr. 3.5 经半制备 HPLC 分离,以甲醇-水(65:35)洗脱,得到化合物 **7**(37 mg)。Fr. 3.14 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,以甲醇-水(5:5~9:1)洗脱,得到化合物 **20**(300 mg)。Fr. 3.17 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,以甲醇-水(5:5~9:1)洗脱,得到化合物 **24**(41 mg)。Fr. 3.20 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,以甲醇-水(5:5~9:1)洗脱,得到化合物 **25**(35 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色固体。 $[\alpha]_D^{20}$ -48(c 0.15, MeOH); HR-ESI-MS m/z 299.077 6 ($[M+H]^+$, 计算值 299.076 7), 确定分子式为 $C_{13}H_{14}O_8$, 不饱和度为 7。IR $\nu_{\max}^{KBr}$ (cm^{-1}): 3419, 1788, 1708, 1598, 1515, 1466 提示化合物中含有羟基(3419 cm^{-1})和羰基(1708、1788 cm^{-1})。 1H 和 ^{13}C -NMR 谱(表 1)显示有 1 组 ABX 信号 δ_H 6.85 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.56 (1H, dd, J = 2.4, 8.4 Hz, H-6') 和 7.54 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2)。进一步结合 ^{13}C -NMR 谱推测存在 1 个香草酸的结构片段(δ_C 167.5 s、153.0 s、148.7 s、125.3 d、121.9 s、115.9 d、113.8 d)。结合 1H -NMR 谱中 δ_H 4.50 (1H, s, H-2), 4.22 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4 α), 4.46 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4 β), 4.35 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-5a) 和 4.47 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-5b) 以及 ^{13}C -NMR 谱中的碳信号 δ_C 177.2 (s, C-1)、65.6 (t, C-5)、74.5 (d, C-2)、74.0 (t, C-4) 和 77.2 (s, C-3) 推测存在 1 个高度氧化的五碳结构。仔细比对化合物 **1** 和化合物 **2**^[10]的核磁数据,发现化合物 **1** 和化合物 **2** 数据非常类似,区别在于 C-2 的碳谱化学位移值由 71.6 向低场移动至 74.5,结合 1H -NMR 数据推测可能是其 OH-2 由 β 构型变为 α 构型。观察 2 个化合物的旋光数据,发现化合物 **1** 的比旋光度为 -48 而化合物 **2** 的比旋光度为 +12,验证了化合物 **1** 和

2 存在构型差异。对比化合物 1 和 2 的 CD 谱发现, 化合物 1 在 265 nm 附近呈现负 cotton 效应, 为 $n-\pi^*$ 跃迁信号, 而化合物 2 在 265 nm 附近呈现正 cotton 效应, 进一步验证了化合物 1 和 2 存在构型差异。

进一步通过 NOESY 图谱 (图 1) 确定化合物 1

的立体构型。由 H-2 与 H-4 β , H-4 α 与 H-5 相关, 判断 2-OH 为 α 取代。综上所述, 化合物 1 的结构确定为 2 α ,3 β -dihydroxy-3 α -vanilloylmethyl- γ -lactone, 为 1 个新化合物, 命名为异花椒戊内酯 (isophellolactone)。

表 1 化合物 1 和 2 的核磁数据 ($^1\text{H-NMR}$: 400 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 100 MHz, CD_3OD)

Table 1 NMR data of compounds 1 and 2 ($^1\text{H-NMR}$: 400 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 100 MHz, CD_3OD)

碳位	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1		177.2 (s)		177.7 (s)
2	4.50 (s)	74.5 (d)	4.56 (s)	71.6 (d)
3		77.2 (s)		77.1 (s)
4	4.22 (d, $J = 9.6$ Hz, H- α), 4.46 (d, $J = 9.6$ Hz, H- β)	74.0 (t)	4.27 (d, $J = 10.4$ Hz), 4.43 (m)	73.9 (t)
5	4.35 (d, $J = 10.8$ Hz), 4.47 (d, $J = 10.8$ Hz)	65.6 (t)	4.41 (s)	66.2 (t)
1'		121.9 (s)		121.9 (s)
2'	7.54 (d, $J = 2.4$ Hz)	113.8 (d)	7.58 (d, $J = 2.4$ Hz)	113.7 (d)
3'		148.7 (s)		148.8 (s)
4'		153.0 (s)		153.1 (s)
5'	6.85 (d, $J = 8.4$ Hz)	115.9 (d)	6.86 (d, $J = 8.4$ Hz)	116.0 (d)
6'	7.56 (dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz)	125.3 (d)	7.61 (dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz)	125.3 (d)
7'		167.5 (s)		167.6 (s)
3'-OMe	3.89 (s)	56.6 (q)	3.91 (s)	56.5 (q)

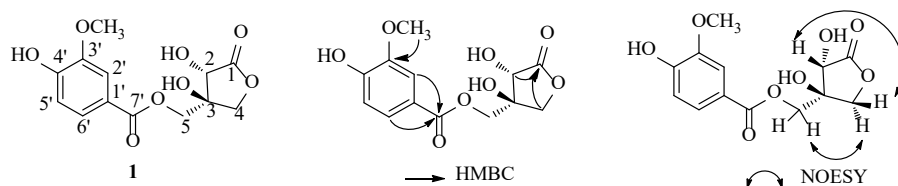


图 1 化合物 1 的关键 HMBC 和 NOESY 相关

Fig. 1 Key HMBC and NOESY correlations of compound 1

化合物 2: 无色固体; HR-ESI-MS m/z 299.073 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) 数据见表 1。数据与文献对照基本一致^[10], 故化合物 2 鉴定为 phellolactone。

化合物 3: 无色针状结晶 (甲醇), mp 208~210 $^{\circ}\text{C}$; ESI-MS m/z 167.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.43 (2H, overlapped, H-2, 6), 6.70 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 3.74 (3H, s, 3-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 123.5 (C-1), 113.7 (C-2), 152.6 (C-3), 148.6 (C-4), 115.8 (C-5), 125.3 (C-6), 170.0 (C-7), 56.3 (3-OMe)。数据与文献对照基本一致^[11], 故鉴定化合物 3 为香草酸。

化合物 4: 无色针状结晶 (甲醇), mp 250~

253 $^{\circ}\text{C}$; ESI-MS m/z 167.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.42 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 6.95 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.52 (1H, dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz, H-6), 3.89 (3H, s, 4-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 123.6 (C-1), 117.3 (C-2), 147.3 (C-3), 153.2 (C-4), 111.7 (C-5), 124.7 (C-6), 170.2 (C-7), 56.4 (4-OMe)。数据与文献对照基本一致^[12], 故鉴定化合物 4 为异香草酸。

化合物 5: 黄色油状液体; ESI-MS m/z 155.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.96 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-2), 6.77 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-3), 1.98 (1H, m, H-5a), 2.16 (1H, m, H-5b), 2.42 (1H, m, H-6a), 2.67 (1H, m, H-6b), 1.95 (1H, m, H-7), 0.97

(3H, d, $J = 6.8$ Hz, 7-Me), 1.01 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, 7-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.7 (C-1), 129.3 (C-2), 153.3 (C-3), 71.9 (C-4), 30.9 (C-5), 33.9 (C-6), 36.8 (C-7), 16.5 (7-Me), 17.4 (7-Me)。数据与文献对照基本一致^[13], 故鉴定化合物 **5** 为 4-hydroxycryptone。

化合物 **6**: 淡黄色糖浆状固体; ESI-MS m/z 318.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.00 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-2), 6.78 (1H, dt, $J = 7.2$, 15.4 Hz, H-3), 2.28 (2H, m, H-4), 1.63 (2H, m, H-5), 4.20 (1H, q, $J = 6.0$ Hz, H-6), 6.26 (1H, dd, $J = 6.0$, 15.4 Hz, H-7), 6.42 (1H, dd, $J = 10.8$, 15.4 Hz, H-8), 7.25 (1H, dd, $J = 10.8$, 15.6 Hz, H-9), 6.13 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-10), 2.25 (3H, s, H-12), 3.22 (2H, s, H-1'), 1.14 (6H, s, H-3', 4'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 169.0 (C-1), 125.0 (C-2), 145.5 (C-3), 28.9 (C-4), 36.4 (C-5), 71.7 (C-6), 148.0 (C-7), 129.0 (C-8), 145.3 (C-9), 131.2 (C-10), 201.7 (C-11), 27.1 (C-12), 51.0 (C-1'), 71.7 (C-2'), 27.2 (C-3'), 27.2 (C-4')。数据与文献对照基本一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为 ZP-amide A。

化合物 **7**: 淡黄色糖浆状固体; ESI-MS m/z 318.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.01 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-2), 6.76 (1H, dt, $J = 6.8$, 15.4 Hz, H-3), 2.47 (2H, q, $J = 6.8$ Hz, H-4), 2.79 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-5), 6.20 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-7), 7.26 (1H, dd, $J = 10.4$, 15.4 Hz, H-8), 6.39 (1H, m, H-9), 6.26 (1H, m, H-10), 4.35 (1H, m, H-11), 1.24 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-12), 3.22 (2H, s, H-1'), 1.15 (6H, s, H-3', H-4'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 168.8 (C-1), 125.2 (C-2), 144.5 (C-3), 27.3 (C-4), 39.3 (C-5), 201.5 (C-6), 130.2 (C-7), 144.4 (C-8), 127.9 (C-9), 149.4 (C-10), 68.3 (C-11), 23.2 (C-12), 51.0 (C-1'), 71.6 (C-2'), 27.2 (C-3'), 27.2 (C-4')。数据与文献对照基本一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为 ZP-amide B。

化合物 **8**: 淡黄色糖浆状固体; ESI-MS m/z 318.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.99~6.06 (2H, overlapped, H-2, 7), 6.77 (1H, dt, $J = 6.8$, 15.2 Hz, H-3), 2.20~2.40 (4H, m, H-4, 5), 5.41 (1H, m, H-6), 6.57 (1H, dd, $J = 11.2$, 15.2 Hz, H-8), 5.68 (1H, dd, $J = 6.6$, 15.2 Hz, H-9), 3.90 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-10), 3.60 (1H, m, H-11), 1.09 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-12), 3.23 (2H, s, H-1'), 1.15 (6H, s, H-3', 4'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 169.0 (C-1),

125.1 (C-2), 145.0 (C-3), 33.1 (C-4), 27.5 (C-5), 130.1 (C-6), 128.1 (C-7), 125.1 (C-8), 131.4 (C-9), 77.8 (C-10), 71.6 (C-11), 18.9 (C-12), 51.0 (C-1'), 71.7 (C-2'), 27.2 (C-3'), 27.2 (C-4')。数据与文献对照基本一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为 ZP-amide D。

化合物 **9**: 白色晶体 (甲醇), mp 154~156 °C; ESI-MS m/z 220.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.50 (1H, m, H-1a), 2.41 (1H, m, H-1b), 2.13 (1H, m, H-2a), 2.31 (1H, m, H-2b), 2.83 (1H, m, H-5a), 3.87 (1H, m, H-5b), 2.45 (2H, m, H-6), 6.41 (1H, s, H-7), 6.42 (1H, s, H-10), 4.48 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-13), 8.72 (2H, brs, 8, 9-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 27.8 (C-1), 31.7 (C-2), 172.6 (C-3), 37.1 (C-5), 27.8 (C-6), 115.8 (C-7), 144.5 (C-8), 144.6 (C-9), 112.1 (C-10), 124.2 (C-11), 128.9 (C-12), 56.0 (C-13)。数据与文献对照基本一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为马齿苋酰胺 E。

化合物 **10**: 无色针晶 (二氯甲烷), mp 190~193 °C; ESI-MS m/z 217.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.27 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 8.15 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.14 (1H, s, H-8), 7.60 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.02 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 4.27 (3H, s, 5-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.4 (C-2), 112.6 (C-3), 139.4 (C-4), 149.7 (C-5), 112.7 (C-6), 158.5 (C-7), 93.8 (C-8), 152.8 (C-9), 106.4 (C-10), 144.9 (C-2'), 105.2 (C-3'), 60.2 (5-OMe)。数据与文献对照基本一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为佛手柑内酯。

化合物 **11**: 无色晶体 (甲醇), mp 157~158 °C; ESI-MS m/z 261.1 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.0 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-2), 3.37 (1H, m, H-3a), 3.25 (1H, m, H-3b), 7.43 (1H, s, H-4), 6.74 (1H, s, H-7), 6.21 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-9), 7.87 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-10), 3.75 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-2'a), 3.55 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-2'b), 1.21 (3H, s, H-1'')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 89.1 (C-2), 29.7 (C-3), 124.9 (C-4), 114.0 (C-5), 156.5 (C-6), 98.2 (C-7), 165.2 (C-8), 112.1 (C-9), 146.2 (C-10), 127.3 (C-11), 163.7 (C-12), 74.6 (C-1'), 67.6 (C-2'), 20.3 (C-1'')。数据与文献对照基本一致^[18], 故鉴定化合物 **11** 为 (±)-dorsteniol。

化合物 **12**: 白色粉末; ESI-MS m/z 285.1 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.26 (1H, s,

H-2), 6.33 (1H, s, H-4), 6.38 (1H, s, H-6), 2.19 (3H, s, H-7), 4.81 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.35~3.45 (4H, m, H-2'~5'), 3.86 (1H, dd, $J = 1.6, 12.2$ Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd, $J = 4.8, 12.2$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 141.2 (C-1), 111.3 (C-2), 160.1 (C-3), 109.6 (C-4), 159.4 (C-5), 102.2 (C-6), 21.7 (C-7), 102.2 (C-1'), 71.3 (C-2'), 78.0 (C-3'), 74.9 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.5 (C-6')。数据与文献对照基本一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为 苜蓿酚葡萄糖苷。

化合物 **13**: 白色粉末; ESI-MS m/z 329.1 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.14 (2H, s, H-3, H-5), 2.66 (3H, s, H-2'), 5.00 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.41~3.51 (4H, m, H-2''~5''), 3.89 (1H, dd, $J = 1.6, 12.0$ Hz, H-6''a), 3.70 (1H, dd, $J = 5.1, 12.0$ Hz, H-6''b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 106.6 (C-1), 167.7 (C-2, 6), 95.6 (C-3, 5), 166.8 (C-4), 204.6 (C-1'), 33.4 (C-2'), 101.9 (C-1''), 74.7 (C-2''), 78.5 (C-3''), 71.0 (C-4''), 78.3 (C-5''), 62.4 (C-6'')。数据与文献对照基本一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为 phloroacetophenone 4- O - β -D-glucopyranoside。

化合物 **14**: 白色粉末; ESI-MS m/z 333.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.71~1.76 (1H, m, H-3a), 2.56~2.62 (1H, m, H-3b), 1.53~1.57 (2H, m, H-4, H-6a), 1.99~2.08 (2H, m, H-5a, 6b), 1.19 (3H, s, H-7), 1.25 (3H, s, H-9), 1.32 (3H, s, H-10), 4.37 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.24 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-2'), 3.34~3.41 (3H, m, H-3'~5'), 3.68~3.76 (2H, m, H-2, 6'a), 3.90~3.94 (1H, m, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 73.8 (C-1), 80.7 (C-2), 34.5 (C-3), 35.3 (C-4), 22.8 (C-5), 26.6 (C-6), 24.6 (C-7), 75.1 (C-8), 29.2 (C-9), 28.9 (C-10), 106.1 (C-1'), 75.2 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.6 (C-5'), 62.7 (C-6')。数据与文献对照基本一致^[21], 故鉴定化合物 **14** 为 (1*R*,2*R*,4*S*)-*trans*-2-hydroxy-1,8-cineole-2- O - β -D-glucopyranoside。

化合物 **15**: 白色粉末; ESI-MS m/z 333.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.01 (2H, m, H-1), 5.98 (1H, dd, $J = 10.8, 12.0$ Hz, H-2), 1.60~1.64 (1H, m, H-4a), 2.16~2.22 (1H, m, H-4b), 1.80~1.83 (1H, m, H-5a), 1.99~2.03 (1H, m, H-5b), 3.43 (1H, dd, $J = 4.4, 11.2$ Hz, H-6), 1.28 (3H, s, H-8), 1.22 (3H, s, H-9), 1.13 (3H, s, H-10), 4.35 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.16 (1H, m, H-2'), 3.28~3.37 (3H,

overlapped, H-3'~5'), 3.66 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-6'a), 3.88 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 111.4 (C-1), 147.5 (C-2), 74.9 (C-3), 33.7 (C-4), 25.7 (C-5), 85.8 (C-6), 77.2 (C-7), 30.1 (C-8), 21.9 (C-9), 32.3 (C-10), 106.3 (C-1'), 75.3 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 77.8 (C-5'), 62.8 (C-6')。数据与文献对照基本一致^[22], 故鉴定化合物 **15** 为 (3*S*,6*S*)-6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl-2*H*-pyran-3-yl-6- O - β -D-glucopyranoside。

化合物 **16**: 白色粉末; ESI-MS m/z 333.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.02 (1H, dd, $J = 1.4, 10.6$ Hz, H-1a), 5.22 (1H, dd, $J = 1.4, 17.6$ Hz, H-1b), 5.90 (1H, dd, $J = 10.6, 17.6$ Hz, H-2), 1.78~1.94 (4H, m, H-4, 5), 4.01 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-6), 1.21 (3H, s, H-8), 1.24 (3H, s, H-9), 1.32 (3H, s, H-10), 4.49 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 1.15 (1H, dd, $J = 7.6, 9.2$ Hz, H-2'), 3.25~3.39 (3H, overlapped, H-3'~5'), 3.63 (1H, dd, $J = 5.2, 11.8$ Hz, H-6'a), 3.81 (1H, dd, $J = 2.0, 11.8$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 112.1 (C-1), 144.8 (C-2), 84.9 (C-3), 38.0 (C-4), 28.1 (C-5), 86.9 (C-6), 80.6 (C-7), 23.7 (C-8), 20.7 (C-9), 26.7 (C-10), 98.7 (C-1'), 75.1 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.6 (C-4'), 77.8 (C-5'), 62.7 (C-6')。数据与文献对照基本一致^[23], 故鉴定化合物 **16** 为 *trans*-linalool-3,6-oxide-7- O - β -D-glucopyranoside。

化合物 **17**: 白色粉末; ESI-MS m/z 333.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.22 (1H, dd, $J = 17.4, 1.2$ Hz, H-1a), 5.05 (1H, dd, $J = 10.8, 1.2$ Hz, H-1b), 5.93 (1H, dd, $J = 17.4, 10.8$ Hz, H-2), 1.55 (2H, m, H-4), 2.10 (2H, m, H-5), 5.50 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-6), 1.27 (3H, s, H-8), 4.22 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-9a), 4.05 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-9b), 1.70 (3H, s, H-10), 4.26 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.21~3.36 (4H, m, H-2'~5'), 3.68 (1H, dd, $J = 5.6, 12.0$ Hz, H-6'a), 3.87 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 112.1 (C-1), 146.2 (C-2), 73.8 (C-3), 42.9 (C-4), 23.4 (C-5), 130.1 (C-6), 132.8 (C-7), 27.6 (C-8), 75.9 (C-9), 14.1 (C-10), 102.5 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 77.8 (C-5'), 62.7 (C-6')。数据与文献对照基本一致^[24], 故鉴定化合物 **17** 为 betulabuside A。

化合物 **18**: 白色针晶 (甲醇), mp 233~235 $^{\circ}\text{C}$; ESI-MS m/z 417.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,

DMSO- d_6) δ : 8.31 (1H, s, H-2), 7.97 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 7.07 (1H, dd, $J = 2.4, 9.0$ Hz, H-6), 7.16 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 7.33 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', H-6'), 6.74 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.03 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 3.10~3.43 (6H, m, H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 153.4 (C-2), 123.8 (C-3), 174.8 (C-4), 127.0 (C-5), 115.6 (C-6), 161.4 (C-7), 103.4 (C-8), 157.1 (C-9), 118.5 (C-10), 122.4 (C-1'), 130.1 (C-2', C-6'), 115.0 (C-3', 5'), 157.3 (C-4'), 100.0 (C-1''), 73.2 (C-2''), 77.2 (C-3''), 69.7 (C-4''), 76.5 (C-5''), 60.7 (C-6'')。数据与文献对照基本一致^[25], 故鉴定化合物 **18** 为大豆苷。

化合物 **19**: 白色粉末; ESI-MS m/z 417.1 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.10 (1H, s, H-2), 8.00 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 6.94 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 7.32 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 5.09 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-1''), 3.33~4.12 (6H, m, H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 154.5 (C-2), 124.1 (C-3), 178.2 (C-4), 128.1 (C-5), 116.2 (C-6), 162.9 (C-7), 113.0 (C-8), 158.5 (C-9), 118.4 (C-10), 125.4 (C-1'), 131.3 (C-2', C-6'), 116.2 (C-3', C-5'), 154.5 (C-4'), 75.6 (C-1''), 72.9 (C-2''), 79.9 (C-3''), 71.6 (C-4''), 82.6 (C-5''), 62.7 (C-6'')。数据与文献对照基本一致^[25], 故鉴定化合物 **19** 为葛根素。

化合物 **20**: 黄色粉末; ESI-MS m/z 465.1 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.36 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-6), 6.57 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-8), 7.70 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.83 (1H, dd, $J = 2.0, 8.4$ Hz, H-6'), 5.54 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 12.79 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.3 (C-2), 133.5 (C-3), 177.5 (C-4), 161.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.3 (C-7), 93.6 (C-8), 156.4 (C-9), 103.9 (C-10), 121.1 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.6 (C-4'), 116.0 (C-5'), 122.0 (C-6'), 101.9 (C-1''), 71.3 (C-2''), 73.3 (C-3''), 68.0 (C-4''), 75.9 (C-5''), 60.2 (C-6'')。数据与文献对照基本一致^[26], 故鉴定化合物 **20** 为金丝桃苷。

化合物 **21**: 黄色粉末; ESI-MS m/z 465.1 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.14 (1H, s, H-6), 6.32 (1H, s, H-8), 7.68 (1H, s, H-2'), 6.83 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.53 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 5.24 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 3.43~3.70 (6H, m,

H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 158.4 (C-2), 135.6 (C-3), 179.4 (C-4), 162.9 (C-5), 99.9 (C-6), 165.9 (C-7), 94.7 (C-8), 159.0 (C-9), 105.6 (C-10), 123.2 (C-1'), 116.0 (C-2'), 149.8 (C-3'), 145.8 (C-4'), 117.6 (C-5'), 123.0 (C-6'), 104.3 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.1 (C-4''), 78.3 (C-5''), 62.5 (C-6'')。数据与文献对照基本一致^[27], 故化合物 **21** 鉴定为槲皮素 3- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **22**: 黄色粉末; ESI-MS m/z 449.1 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.37 (1H, s, H-6), 6.55 (1H, s, H-8), 7.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.03 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.42 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 5.42 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 0.98 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.4 (C-2), 134.3 (C-3), 177.8 (C-4), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 164.4 (C-7), 93.7 (C-8), 156.5 (C-9), 104.1 (C-10), 120.8 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.5 (C-4'), 115.5 (C-5'), 121.2 (C-6'), 101.9 (C-1''), 70.4 (C-2''), 71.2 (C-3''), 70.1 (C-4''), 70.7 (C-5''), 17.6 (C-6'')。数据与文献对照基本一致^[28], 故鉴定化合物 **22** 为槲皮素 3- O - β -D-鼠李糖苷。

化合物 **23**: 黄色粉末; ESI-MS m/z 433.1 [$\text{M} - \text{H}$] $^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.16 (1H, s, H-6), 6.35 (1H, s, H-8), 7.49 (1H, s, H-2'), 6.86 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 7.46 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 5.43 (1H, s, H-1''), 4.30 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2''), 3.88 (1H, m, H-3''), 3.83 (1H, m, H-4''), 3.47 (2H, m, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 159.3 (C-2), 134.9 (C-3), 180.0 (C-4), 163.1 (C-5), 99.9 (C-6), 166.0 (C-7), 94.8 (C-8), 158.5 (C-9), 105.6 (C-10), 123.0 (C-1'), 116.4 (C-2'), 146.3 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.8 (C-5'), 123.1 (C-6'), 109.5 (C-1''), 83.3 (C-2''), 78.7 (C-3''), 88.0 (C-4''), 62.5 (C-5'')。数据与文献对照基本一致^[29], 故鉴定化合物 **23** 为扁蓄苷。

化合物 **24**: 白色粉末; ESI-MS m/z 611.2 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.50 (1H, m, H-2), 2.50 (2H, s, H-3), 6.14, 6.12 (各 1H, s, H-6, 8), 6.93 (3H, m, H-2', 5', 6'), 4.67 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-1''), 3.63 (2H, m, H-6''), 5.38 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-1'''), 1.08 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'''), 3.77 (3H, s, 4'-OMe), 12.02 (1H, s, 5-OH), 9.08 (1H, s, 3'-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 78.4 (C-2), 42.0 (C-3), 197.0 (C-4), 163.0 (C-5), 99.4 (C-6), 165.1

(C-7), 96.4 (C-8), 162.5 (C-9), 103.3 (C-10), 130.9 (C-1'), 114.1 (C-2'), 147.9 (C-3'), 146.4 (C-4'), 112.0 (C-5'), 117.9 (C-6'), 100.6 (C-1''), 73.0 (C-2''), 76.3 (C-3''), 69.6 (C-4''), 75.5 (C-5''), 66.0 (C-6''), 95.5 (C-1'''), 70.3 (C-2'''), 70.7 (C-3'''), 72.1 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.8 (C-6'''), 55.7 (OMe-4')。数据与文献对照基本一致^[30], 故鉴定化合物 **24** 为橙皮苷。

化合物 **25**: 黄色粉末; ESI-MS m/z 625.2 $[M+H]^+$; 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.44 (1H, s, H-6), 6.73 (1H, s, H-8), 7.72 (1H, s, H-2'), 7.14 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5'), 7.65 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-6'), 5.42 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-1'), 4.55 (1H, s, H-1'''), 3.85 (3H, s, 4'-OMe); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.2 (C-2), 136.4 (C-3), 176.1 (C-4), 160.4 (C-5), 98.8 (C-6), 162.7 (C-7), 94.3 (C-8), 155.7 (C-9), 104.8 (C-10), 123.2 (C-1'), 114.9 (C-2'), 146.1 (C-3'), 149.5 (C-4'), 111.9 (C-5'), 119.8 (C-6'), 100.5 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.2 (C-3''), 69.6 (C-4''), 75.6 (C-5''), 66.1 (C-6''), 100.5 (C-1'''), 70.3 (C-2'''), 70.7 (C-3'''), 72.0 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.8 (C-6'''), 55.6 (4'-OMe)。数据与文献对照基本一致^[31-32], 故鉴定化合物 **25** 为 tamarixetin 7-rutinoside。

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-拉丁名索引: 1959—1992 (第四十三卷第二册) [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 44-45.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 166.
- [3] 石雪萍, 关荣琴, 张鸣镝, 等. 花椒属植物生物碱研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2010, 29(4): 1-7.
- [4] 周孟焦, 史芳芳, 陈凯, 等. 花椒药用价值研究进展 [J]. 农产品加工, 2020(1): 65-67.
- [5] 朱姐. 花椒活性成分研究现状及发展前景 [J]. 粮食与油脂, 2020, 33(4): 4-6.
- [6] 王亚芳, 周宇辉, 张建军. 熊果苷镇咳、祛痰及平喘的药效学研究 [J]. 中草药, 2003, 34(8): 739-741.
- [7] 张婵溪, 王勤辉, 王小红, 等. 苔黑酚葡萄糖苷对抗甲基苯丙胺诱导的小鼠焦虑样行为研究 [J]. 中国药物依赖性杂志, 2018, 27(3): 189-194.
- [8] 秦淑红, 朱爱华. 紫丁香苷抗肿瘤活性筛选及作用机制研究 [J]. 安徽农业科学, 2018, 46(14): 107-108.
- [9] Bai M M, Shi W, Tian J M, *et al.* Soluble epoxide hydrolase inhibitory and anti-inflammatory components from the leaves of *Eucommia ulmoides* Oliver (Duzhong) [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(8): 2198-2205.
- [10] Li xue hu, Zhang wen juan, Qi huan yang, *et al.* A new phenolic lactone from the bark of *Phellodendron chinense* [J]. *Chin Chem Lett*, 2009, 20(8): 958-960.
- [11] 王鹏程, 周先丽, 罗琴, 等. 青钱柳叶乙酸乙酯部位化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2018, 53(6): 418-420.
- [12] 张荣超, 张波, 李新朋, 等. 瓜蒌果瓢化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(14): 3284-3290.
- [13] Kalembe D, Weyerstahl P, Marschall H. Constituents of the essential oil of *Solidago graminifolia* (L.) Salisb [J]. *Flavour Fragr J*, 1994, 9(5): 269-274.
- [14] Chen J H, Zhang T, Zhang Q B, *et al.* Isobutylhydroxyamides from Sichuan pepper and their protective activity on PC12 cells damaged by corticosterone [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(13): 3408-3416.
- [15] Hatano T, Inada K, Ogawa T O, *et al.* Aliphatic acid amides of the fruits of *Zanthoxylum piperitum* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(18): 2599-2604.
- [16] Xiang L, Xing D M, Wang W, *et al.* Alkaloids from *Portulaca oleracea* L [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(21): 2595-2601.
- [17] 梁波, 徐丽珍, 邹忠梅, 等. 川白芷化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(8): 1132-1135.
- [18] Tovar-Miranda R, Cortés-García R, Santos-Sánchez N F, *et al.* Isolation, total synthesis, and relative stereochemistry of a dihydrofurocoumarin from *Dorstenia contrajerva* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(10): 1216-1220.
- [19] 杨中铎, 李涛, 李援朝. 萱草根化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(3): 269-272.
- [20] Chosson E, Chaboud A, Chulia A J, *et al.* A phloracetophenone glucoside from *Rhododendron ferrugineum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(1): 87-88.
- [21] Someya Y, Kobayashi A, Kubota K. Isolation and identification of trans-2- and trans-3-hydroxy-1, 8-cineole glucosides from *Alpinia galanga* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2001, 65(4): 950-953.
- [22] Jiang L, Kojima H, Yamada K, *et al.* Isolation of some glycosides as aroma precursors in young leaves of Japanese pepper (*Xanthoxylum piperitum* DC.) [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(12): 5888-5894.
- [23] Li Y L, Zhang J G, Yu P, *et al.* New monoterpenes, diterpenes, and lignans from *Abies recurvata* [J]. *Planta Med*, 2012, 78(14): 1574-1578.
- [24] Caliş İ, Yürüker A, Rügger H, *et al.* Lantanoside, a monocyclic C10 iridoid glucoside from *Viburnum lantana* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(1): 163-165.
- [25] 龚婧如, 王书芳. 刺五加的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2337-2341.

- [26] 赵家琪, 郝吉, 马远任, 等. 赶山鞭化学成分的研究 [J]. 中成药, 2021, 43(3): 664-669.
- [27] Kazuma K, Noda N, Suzuki M. Malonylated flavonol glycosides from the petals of *Clitoria ternatea* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(2): 229-237.
- [28] 杜彩霞, 顾玮, 熊燕, 等. 黔产黄苞大戟地上部分的化学成分研究 [J]. 中药材, 2020, 43(4): 875-879.
- [29] Marzouk M S, Soliman F M, Shehata I A, *et al.* Flavonoids and biological activities of *Jussiaea repens* [J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21(5): 436-443.
- [30] 周宇娟, 王俊豪, 薛亚甫, 等. 铁皮石斛醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(17): 5218-5225.
- [31] Markham K R, Ternai B, Stanley R, *et al.* Carbon-13 NMR studies of flavonoids—III: Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34(9): 1389-1397.
- [32] Mabry T J, Markham K R, Thomas M B. *The Systematic Identification of Flavonoids* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1970.

[责任编辑 王文倩]