大发表的化学成分研究

赵建军，李战国，丁　茜，李小辉*
云南省药物研究所，云南省中药和民族药新药创制企业重点实验室，云南 昆明　650111

摘　要：目的　研究大发表 *Campylotropis trigonoclada* 干燥全株的化学成分。**方法**　利用 HPD-100 大孔吸附树脂、硅胶、反相 RP-18、凝胶 Sephadex LH-20、HPLC 等色谱方法进行分离纯化，并运用 MS、NMR 等波谱方法鉴定化合物的结构。**结果**　从大发表中分离得到 24 个化合物，分别鉴定为 (+)-儿茶酸（**1**）、芦丁（**2**）、槲皮素-3-*O*-α-*L*-阿拉伯吡喃糖苷（**3**）、广寄生苷（**4**）、槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷（**5**）、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃木糖苷（**6**）、木犀草素-7-*O*-β-龙胆二糖苷（**7**）、荭草素（**8**）、异牧荆素-2″-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**9**）、voilanthin（**10**）、染料木素（**11**）、bolusanthin III（**12**）、二羟四氢黄酮-7-*O*-葡萄糖苷（**13**）、白皮杉醇 4′-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**14**）、(*Z*)-虎杖苷（**15**）、二氢菜豆酸（**16**）、millettiaspecoside B（**17**）、七叶内酯（**18**）、交链孢酚（**19**）、邻苯二甲酸二丁酯（**20**）、邻苯二甲酸二辛酯（**21**）、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯（**22**）、3,4-二羟基苯甲醛（**23**）和没食子酸乙酯（**24**）。其中黄酮类化合物 13 个、二苯乙烯苷类化合物 2 个、倍半萜类化合物 1 个、苯酚苷类化合物 1 个、香豆素类化合物 1 个和其他芳香化合物 6 个。**结论**　除化合物 **11** 外，其余 23 个化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词：大发表；黄酮苷；槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷；木犀草素-7-*O*-β-龙胆二糖苷；(*Z*)-虎杖苷；七叶内酯
中图分类号：R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2024)07 - 2152 - 08
DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.07.003

Chemical constituents of *Campylotropis trigonoclada*

ZHAO Jianjun, LI Zhanguo, DING Qian, LI Xiaohui
Yunnan Province Company Key Laboratory for New Drug Creation of Traditional Chinese Medicines and Ethnic Drugs, Yunnan Institute of Materia Medica, Kunming 650111, China

Abstract: Objective　To investigate the chemical constituents of *Campylotropis trigonoclada*. **Methods**　The chemical constituents were isolated by the combination of HPD-100, silica gel, RP-18, Sephadex LH-20 and high performance liquid chromatography. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic analysis (MS, NMR, etc.). **Results**　Twenty-four compounds were isolated from the extract of *C. trigonoclada* and identified as (+)-catechin (**1**), rutin (**2**), quercetin-3-*O*-α-*L*-arabinopyranoside (**3**), avicularin (**4**), quercetin-3-*O*-glucoside (**5**), quercetin-3-*O*-β-*D*-xylpyranoside (**6**), luteolin-7-*O*-β-gentiobioside (**7**), orientin (**8**), isovitexin-2″-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**9**), voilanthin (**10**), genistein (**11**), bolusanthin III (**12**), orobol-7-*O*-glucoside (**13**), piceatannol 4′-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**14**), (*Z*)-polydatin (**15**), dihydrophaseic acid (**16**), millettiaspecoside B (**17**), esculetin (**18**), alternariol (**19**), dibutylphthalate (**20**), di(2-ethylhexyl)phthalate (**21**), methyl 2,4-dihydrox-3,6-dimethylbenzoate (**22**), 3,4-dihydroxybenzaldehyde (**23**) and ethyl gallate (**24**). There were 13 flavonoids, two stilbene glycosides, one sesquiterpenoid, one phenol glycoside, one coumarin and six other aromatic compounds. **Conclusion** Except for compound **11**, the other 23 compounds were isolated from the genus *Campylotropis* for the first time.

Key words: *Campylotropis trigonoclada* (Franch.) Schindl.; flavonoid glycoside; quercetin-3-*O*-glucoside; luteolin-7-*O*-β-gentiobioside; (*Z*)-polydatin; esculetin

大发表为豆科蝶形花亚科杭子梢属植物三棱枝杭子梢 *Campylotropis trigonoclada* (Franch.) Schindl. 的干燥全株，别名三楞草、骨破草、见水消、黄花马尿藤、三股筋等[1]。全草具清热利湿、活血止血、

收稿日期：2023-09-15
基金项目：西南高原地区结构性心脏病创新诊疗关键技术研究和器械研发项目（202302AA310045）
作者简介：赵建军（1995—），男，硕士，研究方向为中药新药开发。E-mail: zhaojianjun@ynby.cn
***通信作者：**李小辉（1980—），男，博士，高级工程师，研究方向为中药新药开发。E-mail: airalone@163.com

解表止咳之功效，可用于治疗肠炎、痢疾、肾炎、风湿痛疼等[2]。白族民间将全草用于治疗泌尿系统疾病，对肾炎、前列腺炎和结石等疗效显著[3]。以大发表提取物制成的舒列安胶囊主治清热利湿、通淋止痛。用于湿热蕴结所致淋症，症见小便不利，淋沥涩痛及慢性前列腺炎属上述证候者[4]。该植物资源丰富，疗效较佳，具较好前景。研究者从同属植物毛杭子梢 *C. hirtella* (Franch.) Schindl.中发现特征性的异黄酮类化学成分具有较好的免疫抑制活性[5]。目前，对大发表的化学成分研究极少，仅有付晨等[6]和李逢逢等[7]从大发表地上部分中分离鉴定了 24 个化合物，化合物的结构类型涉及寡糖、甾醇等，药材提取物少，分离得到的化合物结构类群不集中。

为了更好地阐述大发表的物质基础，为其合理开发利用提供一定的科学依据，本研究对大发表的化学成分进行了系统的研究，从中分离得到 24 个化合物，分别鉴定为 (+)-儿茶酸 [(+)-catechin，**1**]、芦丁（rutin，**2**）、槲皮素-3-*O*-α-*L*-阿拉伯吡喃糖苷（quercetin-3-*O*-α-*L*-arabinopyranoside，**3**）、广寄生苷（avicularin，**4**）、槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷（quercetin-3-*O*-glucoside，**5**）、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃木糖苷（quercetin-3-*O*-β-*D*-xylpyranoside，**6**）、木犀草素-7-*O*-β-*D*-龙胆二糖苷（luteolin-7-*O*-β-gentiobioside，**7**）、荭草素（orientin，**8**）、异牧荆素-2″-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（isovitexin-2″-*O*-β-*D*-glucopyranoside，**9**）、voilanthin（**10**）、染料木素（genistein，**11**）、bolusanthin III（**12**）、二羟四氢黄酮 7-*O*-葡萄糖苷（orobol 7-*O*-glucoside，**13**）、白皮杉醇 4′-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（piceatannol 4′-*O*-β-*D*-glucopyranoside，**14**）、(*Z*)-虎杖苷 [(*Z*)-polydatin，**15**]、二氢菜豆酸（dihydrophaseic acid，**16**）、millettiaspecoside B（**17**）、七叶内酯（esculetin，**18**）、交链孢酚（alternariol，**19**）、邻苯二甲酸二丁酯（dibutylphthalate，**20**）、邻苯二甲酸二辛酯 [di(2-ethylhexyl)phthalate，**21**]、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯（methyl 2,4-dihydrox-3,6-dimethylbenzoate，**22**）、3,4-二羟基苯甲醛（3,4-dihydroxybenzaldehyde，**23**）和没食子酸乙酯（ethyl gallate，**24**）。除化合物 **11** 外，其余 23 个化合物均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

ZF-20D 型暗箱式紫外分析仪（上海宝山顾村电光仪器厂）；ME204T102 型电子天平 [梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司]；SKB200HP 型超声波清洗器（上海科导超声仪器公司）；Mill-Q 超纯水制备器（美国 Millipore 有限公司）；Waters e2695 型高效液相色谱仪（Waters 公司）；Agilent 1100 制备液相色谱仪（Agilent 公司）；岛津 LC-20AR 半制备高效液相色谱仪（日本岛津公司）；色谱柱为 SHIMADZU Shin-pack GIST 5 μm C_{18}（250 mm×20 mm，5 μm）；Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶（40～70 μm，瑞典 Amersham Pharmacia Biotech AB 公司）；ODS（日本 YMC 公司）；HPD-100 型大孔吸附树脂（沧州宝恩吸附材料科技有限公司）；JKSB-1 型大孔吸附树脂（沧州宝恩吸附材料科技有限公司）；柱色谱硅胶与 GF_{254} 薄层色谱硅胶（80～100、100～200、200～300 目，青岛海洋化学试剂厂），显色剂为 8% H_2SO_4 的乙醇溶液，喷洒后加热显色；Brucker AV III-500 和 Brucker AV III-600 型核磁共振仪（Brucker 公司），以 TMS 作为内标；MS 用 Agilent G6200 TOF 四级杆质谱仪测定；半制备高效液相所用试剂为色谱纯，其他试剂均为分析纯。

实验用大发表药材样品由云南省药物研究所天然药物化学研究室提供，经云南省药物研究所天然药物资源研究室正高级工程师苏钛鉴定为豆科蝶形花亚科杭子梢属植物三棱枝杭子梢 *C. trigonoclada* (Franch.) Schindl. 的干燥全株。标本（TH-DFB20220401）保存于云南省药物研究所天然药物化学研究室。

2 提取与分离

大发表药材干燥全株（300 kg），粉碎后加 6 倍量 60%乙醇浸提 3 次（每次室温浸泡 48 h），提取液合并，减压回收溶剂至适量，滤过，加于已处理好的 JKSB-1 型大孔树脂柱上，依次用水及乙醇洗脱，收集乙醇液，减压浓缩至适量，滤过，加于已处理好的 HPD-100 型大孔树脂柱上，依次用水及 20%、60%、95%乙醇梯度洗脱，减压浓缩干燥得浸膏：水部位（156.5 g）、20%乙醇洗脱部位（1.9 kg）、60%乙醇洗脱部位（4.8 kg）和 95%乙醇洗脱部位（0.3 kg）。

20%乙醇洗脱段（1.9 kg）样品经硅胶（石油醚- 丙酮，9∶1→0∶1）柱色谱，TLC 检测，合并相同组分，得 Fr. A～J 共 10 个组分。Fr. J（3.0 g）通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱（80%甲醇）得 Fr. J1～J10。Fr. J2 经半制备型高效液相色谱（19%乙腈）纯化得到化合物 **16**（7.5 mg，t_R＝16.4 min）。

60%乙醇洗脱段（4.8 kg）经硅胶柱（二氯甲烷-甲醇 10∶1→0∶1）柱色谱得 Fr. A～H 共 8 个组分。Fr. D（200.0 g）经 ODS 色谱柱色谱划段（甲醇-水，10%→100%，每 10%为 1 梯度）梯度洗脱，得 Fr. D1～D19 共 19 个组分。Fr. D2（800.0 mg）经硅胶（石油醚-丙酮 5∶1→0∶1）柱色谱得 Fr. D2A～D2F 共6个组分。Fr. D2A经半制备型高效液相色谱（80%乙腈）纯化得到化合物 **23**（11.0 mg，t_R＝11.1 min）。Fr. D3（3.0 g）经硅胶柱（石油醚-丙酮 3∶1→0∶1）柱色谱得 Fr. D3A～D3F 共 6 个组分。Fr. D3A 和 Fr. D3F 分别经半制备型高效液相色谱（35%甲醇）纯化得到化合物 **24**（7.7 mg，t_R＝25.9 min）、**18**（14.5 mg，t_R＝12.9 min）和 **1**（257.5 mg，t_R＝8.1 min）。Fr. D6（3.0 g）经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱（80%甲醇）得 Fr. D6A～D6H 共 8 个组分，其中 Fr. D6G 为 **14**（29.9 mg，t_R＝16.9 min）。Fr. D6C 经半制备型高效液相色谱（28%乙腈）纯化得到化合物 **15**（9.3 mg，t_R＝16.0 min）和 **13**（23.3 mg，t_R＝9.7 min）。Fr. D6E（1.5 g）经硅胶（二氯甲烷-甲醇 12∶1→0∶1）柱色谱得 Fr. D6E1～D6E7 共 7 个组分，Fr. D6E4 经半制备型高效液相色谱（20%乙腈）纯化得到化合物 **17**（14.2 mg，t_R＝10.5 min）。Fr. D13（5.0 g）经硅胶（二氯甲烷-甲醇 15∶1→0∶1）柱色谱得 Fr. D13A～D13F 共 6 个组分。Fr. D13C 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱（80%甲醇）得 Fr. D13C1～C9 共 9 个组分。Fr. D13C3 经半制备型高效液相色谱（28%乙腈）纯化得到化合物 **3**（44.0 mg，t_R＝13.2 min）、**4**（21.8 mg，t_R＝12.1 min）和 **6**（12.9 mg，t_R＝10.8 min）。Fr. D13C6 经半制备型高效液相色谱（30%乙腈）纯化得到化合物 **5**（5.6 mg，t_R＝8.1 min）。Fr. D19（1.5 g）经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱（80%甲醇）得 Fr. D19A～H 共 8 个组分。Fr. D19C 经半制备型高效液相色谱（98%乙腈）纯化得到化合物 **20**（44.0 mg，t_R＝3.5 min）和 **21**（21.8 mg，t_R＝7.5 min）。Fr. F（150.0 g）经 ODS 色谱柱色谱划段（甲醇-水 10%→80%，每 10%为 1 梯度）梯度洗脱得到 Fr. F1～F10 共 10 个组分。Fr. F6（1.8 g）经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱（80%甲醇）得 Fr. F6A～F6F。Fr. F6E 经半制备型高效液相色谱（30%乙腈）纯化得到化合物 **8**（60.0 mg，t_R＝20.1 min）。Fr. F7（2.5 g）经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱（80%甲醇）得 Fr. F7A～F7H。Fr. F7C 经半制备型高效液相色谱（20%乙腈）纯化得到化合物 **2**（36.7 mg，t_R＝18.3 min）。Fr. F7E 经半制备型高效液相色谱（22%乙腈）纯化得到化合物 **9**（64.3 mg，t_R＝20.1 min）和 **10**（11.2 mg，t_R＝25.3 min）。Fr. F7G 经半制备型高效液相色谱（20%乙腈）纯化得到化合物 **7**（19.5 mg，t_R＝9.8 min）。

95%乙醇洗脱段（0.3 kg）经硅胶（石油醚-醋酸乙酯 40∶1→0∶1）柱色谱得 Fr. A～K 共 11 个组分。Fr. D（23.5 g）经 ODS 色谱柱色谱（甲醇-水 60%→100%，每 10%为 1 梯度）梯度洗脱得 8 个组分 Fr. D1～D8。Fr. D3 经半制备型高效液相色谱（60%乙腈）纯化得到化合物 **22**（46.9 mg，t_R＝16.4 min）。Fr. G（40.0 g）经 ODS 色谱柱色谱划段（甲醇-水 50%→100%，每 10%为 1 梯度）梯度洗脱得 Fr. G1～G25 共 25 个组分。Fr. G6（3.0 g）经硅胶（二氯甲烷-甲醇 60∶1→0∶1）柱色谱得 6 个组分 Fr. G6A～G6F。Fr. G6C（1.2 g）经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱（80%甲醇）得 10 个组分 Fr. G6C1～G6C10。Fr. G6C10 经半制备型高效液相色谱（60%乙腈）纯化得到化合物 **12**（32.5 mg，t_R＝16.8 min）、**19**（2.7 mg，t_R＝19.6 min）和 **11**（188.7 mg，t_R＝14.4 min）。

3　结构鉴定

化合物 **1**：黄色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 289 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 6.85 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2′), 6.76 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-5′), 6.71 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6′), 5.96 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.89 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 4.59 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-2), 4.00 (1H, m, H-3), 2.86 (1H, dd, J = 16.0, 6.0 Hz, H-4a), 2.53 (1H, dd, J = 16.0, 8.0 Hz, H-4b)；^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 82.8 (C-2), 68.8 (C-3), 28.4 (C-4), 157.5 (C-5), 96.5 (C-6), 157.7 (C-7), 95.7 (C-8), 156.9 (C-9), 101.0 (C-10), 132.2 (C-1′), 116.3 (C-2′), 146.2 (C-3′), 146.2 (C-4′), 115.4 (C-5′), 120.2 (C-6′)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[8-9]，故鉴定化合物 **1** 为 (+)-儿茶酸。

化合物 **2**：白色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 633 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 7.66 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2′), 7.62 (1H, dd, J = 8.5, 2.1 Hz, H-6′), 6.87 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5′), 6.36 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.10 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1″), 3.80 (1H, dd, J = 11.0, 1.2 Hz, H-6a″), 3.38 (1H, dd, J = 11.0, 6.0 Hz, H-6b″), 3.46 (1H, dd, J = 8.9, 7.6 Hz, H-2″), 3.40 (1H, t, J = 8.9 Hz, H-3″), 3.32 (1H, ddd, J = 8.9, 7.6, 1.2 Hz,

H-5″), 3.26 (1H, t, J = 8.9 Hz, H-4″), 4.51 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-1‴), 3.62 (1H, dd, J = 3.4, 1.5 Hz, H-2‴), 3.53 (1H, dd, J = 3.4, 9.5 Hz, H-3‴), 3.44 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-5‴), 3.27 (1H, t, J = 9.8 Hz, H-4‴), 1.12 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-6‴); ^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 158.4 (C-2), 135.6 (C-3), 179.3 (C-4), 162.9 (C-5), 100.0 (C-6), 166.0 (C-7), 94.8 (C-8), 159.3 (C-9), 105.6 (C-10), 123.1 (C-1′), 117.6 (C-2′), 145.8 (C-3′), 149.8 (C-4′), 116.0 (C-5′), 123.5 (C-6′), 104.6 (C-1″), 75.7 (C-2″), 78.2 (C-3″), 71.4 (C-4″), 77.2 (C-5″), 68.6 (C-6″), 102.4 (C-1‴), 72.1 (C-2‴), 72.2 (C-3‴), 73.9 (C-4‴), 69.7 (C-5‴), 17.8 (C-6‴)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[10]，故鉴定化合物 **2** 为芦丁。

化合物 **3**：白色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS m/z 433 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 7.64 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2′), 7.50 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6′), 6.83 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5′), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.26 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1″), 3.90 (1H, dd, J = 9.0, 7.5 Hz, H-2″), 3.80 (1H, t, J = 3.5 Hz, H-4″), 3.83 (1H, d, J = 13.0, 4.0 Hz, H-5a″), 3.43 (1H, d, J = 13.0, 3.0 Hz, H-5b″), 3.60 (1H, dd, J = 9.0, 3.0 Hz, H-3″); ^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 156.3 (C-2), 133.4 (C-3), 177.5 (C-4), 161.0 (C-5), 98.6 (C-6), 164.2 (C-7), 93.5 (C-8), 156.2 (C-9), 103.9 (C-10), 121.0 (C-1′), 115.7 (C-2′), 144.8 (C-3′), 148.4 (C-4′), 115.3 (C-5′), 122.0 (C-6′), 101.4 (C-1″), 70.7 (C-2″), 71.6 (C-3″), 66.1 (C-4″), 64.3 (C-5″)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[11]，故鉴定化合物 **3** 为槲皮素-3-*O*-α-*L*-阿拉伯吡喃糖苷。

化合物 **4**：白色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS m/z 433 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 7.51 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2′), 7.48 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6′), 6.89 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5′), 6.37 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.46 (1H, s, H-1″), 4.33 (1H, dd, J = 3.0, 1.0 Hz, H-2″), 3.90 (1H, dd, J = 5.0, 3.0 Hz, H-3″), 3.86 (1H, m, H-4″), 3.50 (2H, m, H-5″); ^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 159.3 (C-2), 134.9 (C-3), 180.0 (C-4), 163.1 (C-5), 99.9 (C-6), 166.5 (C-7), 94.8 (C-8), 158.6 (C-9), 105.6 (C-10), 123.1 (C-1′), 116.8 (C-2′), 146.3 (C-3′), 149.8 (C-4′), 116.4 (C-5′), 122.9 (C-6′), 109.4 (C-1″), 83.3 (C-2″), 78.7 (C-3″), 88.0 (C-4″), 62.5 (C-5″)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[12]，故鉴定化合物 **4** 为广寄生苷。

化合物 **5**：白色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS m/z 463 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 7.70 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2′), 7.59 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6′), 6.87 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5′), 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.25 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1″), 3.21～3.71 (6H, m, Glc H-2～6); ^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 158.5 (C-2), 135.6 (C-3), 179.5 (C-4), 163.1 (C-5), 99.9 (C-6), 166.3 (C-7), 94.7 (C-8), 159.0 (C-9), 105.6 (C-10), 123.2 (C-1′), 116.0 (C-2′), 145.9 (C-3′), 149.9 (C-4′), 117.5 (C-5′), 123.1 (C-6′), 104.3 (C-1″), 75.7 (C-2″), 78.1 (C-3″), 71.2 (C-4″), 78.4 (C-5″), 62.5 (C-6″)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[13]，故鉴定化合物 **5** 为槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷。

化合物 **6**：白色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS m/z 457 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 7.60 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2′), 7.58 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6′), 6.85 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5′), 6.37 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.18 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1″), 3.78 (1H, dd, J = 11.0, 5.0 Hz, H-4″), 3.53 (1H, dd, J = 9.0, 7.5 Hz, H-2″), 3.51 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5a″), 3.41 (1H, dd, J = 8.5, 5.0 Hz, H-5b″), 3.10 (1H, dd, J = 11.0, 9.0 Hz, H-3″); ^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 158.9 (C-2), 135.4 (C-3), 179.4 (C-4), 163.0 (C-5), 99.9 (C-6), 166.0 (C-7), 94.7 (C-8), 158.4 (C-9), 105.6 (C-10), 123.0 (C-1′), 117.2 (C-2′), 146.0 (C-3′), 149.9 (C-4′), 116.0 (C-5′), 123.3 (C-6′), 104.6 (C-1″), 75.3 (C-2″), 77.6 (C-3″), 71.0 (C-4″), 67.2 (C-5″)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[11]，故鉴定化合物 **6** 为槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃木糖苷。

化合物 **7**：黄色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS m/z 609 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 7.43 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6′), 7.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2′), 6.88 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5′), 6.77 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.67 (1H, s, H-3), 6.54 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.01 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-1″), 3.75 (1H, m, H-5″), 3.68 (2H, m, H-6″), 3.31 (1H, s, H-2″), 3.30 (1H, s, H-4″), 3.15～3.28 (1H, m, H-3″), 4.28 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1‴), 3.40 (1H, m, H-5‴), 4.12～4.18

(2H, m, H-6″), 3.10 (1H, s, H-2‴), 3.17～3.27 (2H, s, H-3‴, 4‴)；^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 164.7 (C-2), 103.4 (C-3), 183.0 (C-4), 159.9 (C-5), 101.1 (C-6), 163.0 (C-7), 96.2 (C-8), 156.9 (C-9), 105.6 (C-10), 121.6 (C-1′), 113.7 (C-2′), 145.7 (C-3′), 150.1 (C-4′), 116.3 (C-5′), 119.3 (C-6′), 97.6 (C-1″), 74.7 (C-2″), 77.6 (C-3″), 70.1 (C-4″), 76.6 (C-5″), 70.2 (C-6″), 103.6 (C-1‴), 74.3 (C-2‴), 77.0 (C-3‴), 70.2 (C-4‴), 76.0 (C-5‴), 62.4 (C-6‴)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[14]，故鉴定化合物 **7** 为木犀草素-7-*O*-β-龙胆二糖苷。

化合物 **8**：黄色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 447 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 13.17 (1H, HO-5), 7.52 (1H, dd, *J* = 2.4, 8.4 Hz, H-6′), 7.46 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2′), 6.85 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5′), 6.62 (1H, s, H-3), 6.23 (1H, s, H-6), 4.68 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-1″), 3.25～3.85 (6H, m, H-glucosyl)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 164.0 (C-2), 102.3 (C-3), 181.9 (C-4), 160.4 (C-5), 98.3 (C-6), 163.1 (C-7), 104.6 (C-8), 156.0 (C-9), 103.8 (C-10), 122.8 (C-1′), 113.9 (C-2′), 145.9 (C-3′), 150.0 (C-4′), 115.7 (C-5′), 119.4 (C-6′), 73.4 (C-1″), 70.8 (C-2″), 78.8 (C-3″), 70.7 (C-4″), 82.0 (C-5″), 61.7 (C-6″)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[15]，故鉴定化合物 **8** 为荭草素。

化合物 **9**：黄色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 593 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 7.76 (2H, s, H-2′, 6′), 6.89 (2H, s, H-3′, 5′), 6.54 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, s, H-8), 4.89 (1H, s, H-1″), 4.38 (1H, s, H-1‴), 2.89～3.89 (12H, m, H-2″～6″, 2‴～6‴)；^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 166.1 (C-2), 103.8 (C-3), 184.0 (C-4), 162.7 (C-5), 109.1 (C-6), 165.1 (C-7), 95.3 (C-8), 158.7 (C-9), 105.1 (C-10), 123.0 (C-1′), 129.5 (C-2′), 117.1 (C-3′), 162.7 (C-4′), 117.1 (C-5′), 129.5 (C-6′), 73.4 (C-1″), 81.7 (C-2″), 79.9 (C-3″), 71.6 (C-4″), 82.5 (C-5″), 62.8 (C-6″), 105.2 (C-1‴), 75.7 (C-2‴), 77.4 (C-3‴), 71.2 (C-4‴), 77.8 (C-5‴), 62.4 (C-6‴)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[16]，故鉴定化合物 **9** 为异牧荆素-2″-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**：黄色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 601 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 7.83 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2′, 6′), 6.92 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3′, 5′), 6.60 (1H, s, H-3), 4.89 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-1″), 4.55 (1H, m, H-2″), 4.00 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-4″), 3.76 (1H, m, H-6a″), 3.74 (1H, m, H-6b″), 3.65 (1H, t, *J* = 2.5 Hz, H-5″), 3.59 (1H, dd, *J* = 9.5, 2.5 Hz, H-3″), 5.32 (1H, s, H-1‴), 4.09 (1H, s, H-2‴), 3.70 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3‴), 3.61 (1H, t, *J* = 9.0 Hz, H-4‴), 3.54 (1H, dq, *J* = 8.8, 6.0 Hz, H-5‴), 1.42 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6‴)；^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 165.5 (C-2), 103.5 (C-3), 184.0 (C-4), 161.0 (C-5), 109.8 (C-6), 166.5 (C-7), 104.7 (C-8), 156.0 (C-9), 104.4 (C-10), 123.1 (C-1′), 129.5 (C-2′), 117.0 (C-3′), 163.1 (C-4′), 117.0 (C-5′), 129.5 (C-6′), 75.3 (C-1″), 69.9 (C-2″), 78.2 (C-3″), 71.9 (C-4″), 80.5 (C-5″), 62.2 (C-6″), 77.3 (C-1‴), 73.6 (C-2‴), 77.0 (C-3‴), 73.2 (C-4‴), 80.2 (C-5‴), 18.0 (C-6‴)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[17-18]，故鉴定化合物 **10** 为 violanthin。

化合物 **11**：白色针状结晶（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 269 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ: 8.06 (1H, s, H-2), 7.37 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-2′, 6′), 6.83 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-3′, 5′), 6.34 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-6)；^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ: 155.0 (C-2), 124.9 (C-3), 182.4 (C-4), 164.0 (C-5), 100.3 (C-6), 166.2 (C-7), 94.9 (C-8), 159.9 (C-9), 106.4 (C-10), 123.5 (C-1′), 131.5 (C-2′, 6′), 116.4 (C-3′, 5′), 159.0 (C-4′)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[19]，故鉴定化合物 **11** 为染料木素。

化合物 **12**：白色针状结晶（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 269 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ: 7.10 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, H-5′), 6.87 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.42 (2H, m, H-3′, 6′), 6.37 (1H, dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, H-6), 6.34 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.26 (1H, s, H-4), 4.89 (2H, s, H-2), 3.76 (3H, s, MeO-4′)；^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ: 69.6 (C-2), 130.4 (C-3), 121.8 (C-4), 128.7 (C-5), 109.7 (C-6), 159.9 (C-7), 103.7 (C-8), 156.2 (C-9), 117.8 (C-10), 120.8 (C-1′), 159.3 (C-2′), 100.3 (C-3′), 159.9 (C-4′), 130.4 (C-5′), 107.6 (C-6′), 55.9 (MeO-4′)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[20]，故鉴定化合物 **12** 为 bolusanthin III。

化合物 **13**：白色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 447 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.37 (1H, s, H-2), 7.01 (1H, s, H-2′), 6.82 (2H, s, H-5′,

6′), 6.76 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.46 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.06 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1″), 3.15～3.70 (5H, m, Glu-H-2～6); ^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 154.6 (C-2), 122.7 (C-3), 180.6 (C-4), 163.0 (C-5), 99.6 (C-6), 161.7 (C-7), 94.5 (C-8), 157.2 (C-9), 106.1 (C-10), 121.5 (C-1′), 116.6 (C-2′), 145.0 (C-3′), 145.6 (C-4′), 115.4 (C-5′), 120.0 (C-6′), 99.9 (C-1″), 73.1 (C-2″), 76.4 (C-3″), 69.6 (C-4″), 77.2 (C-5″), 60.6 (C-6″)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[21]，故鉴定化合物 **13** 为二羟四氢黄酮-7-*O*-葡萄糖苷。

化合物 **14**：白色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 405 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.16 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′), 7.11 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2′), 6.94 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6′), 6.93, 7.02 (各 1H, d, *J* = 16.0 Hz, olefinic-H), 6.45 (2H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2, 6), 6.17 (1H, t, *J* = 2.0 Hz, H-4), 4.78 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, anomeric-H), 3.30～3.91 (6H, m, sugar-H); ^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) *δ*: 140.9 (C-1), 106.0 (C-2), 159.7 (C-3), 103.0 (C-4), 129.0 (C-α, β), 134.7 (C-1′), 114.5 (C-2′), 146.5 (C-3′), 148.5 (C-4′), 119.8 (C-5′), 118.7 (C-6′), 103.0 (C-1″), 74.9 (C-2″), 78.3 (C-3″), 71.3 (C-4″), 77.6 (C-5″), 62.4 (C-6″)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[22]，故鉴定化合物 **14** 为白皮杉醇 4′-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **15**：白色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 389 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.08 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2′, 6′), 6.65 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3′, 5′), 6.38 (1H, s, H-6), 6.64 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-8), 6.51 (1H, s, H-2), 6.39 (1H, s, H-4), 6.35 (1H, d, *J* = 12.1 Hz, H-7), 4.69 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1″); ^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) *δ*: 141.4 (C-1), 109.2 (C-2), 160.5 (C-3), 104.1 (C-4), 159.6 (C-5), 111.2 (C-6), 128.9 (C-7), 131.3 (C-8), 128.9 (C-1′), 131.4 (C-2′, 6′), 116.4 (C-3′, 5′), 158.5 (C-4′), 102.3 (C-1″), 74.9 (C-2″), 78.2 (C-3″), 71.5 (C-4″), 77.9 (C-5″), 62.6 (C-6″)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[23-24]，故鉴定化合物 **15** 为 (Z)-虎杖苷。

化合物 **16**：白色针状结晶（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 281 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.97 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8), 6.50 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 5.77 (1H, s, H-10), 4.11 (1H, m, H-3), 3.80 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-12a), 3.71 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-12b), 2.08 (3H, s, H-15), 2.03 (1H, dd, *J* = 13.5, 7.5 Hz, H-4a), 1.74 (1H, dd, *J* = 13.5, 3.0 Hz, H-4b), 1.85 (1H, dd, *J* = 12.3, 7.0 Hz, H-1a), 1.66 (1H, dd, *J* = 12.3, 2.0 Hz, H-2b), 1.15 (3H, s, H-14), 0.93 (3H, s, H-13; ^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) *δ*: 49.5 (C-1), 44.5 (C-2), 66.0 (C-3), 46.0 (C-4), 87.8 (C-5), 83.2 (C-6), 134.7 (C-7), 131.9 (C-8), 150.5 (C-9), 120.1 (C-10), 170.6 (C-11), 77.3 (C-12), 16.4 (C-13), 19.6 (C-14), 21.2 (C-15)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[25]，故鉴定化合物 **16** 为二氢菜豆酸。

化合物 **17**：白色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 613 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.17 (2H, s, H-2‴, 6‴), 6.80 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-6), 6.28 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-3), 6.15 (1H, dd, *J* = 2.5, 8.5 Hz, H-5), 4.71 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1′), 4.22 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-4″a), 3.72 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-4″b), 4.18 (1H, s, H-5″), 3.89 (1H, s, H-2″), 3.77 (2H, s, 3‴, 5‴-OMe), 3.65 (1H, m, H-6′a), 3.41 (1H, m, H-6′b), 3.60 (3H, s, 2-OMe), 3.49 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-2′), 3.43 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-3′), 3.20 (1H, m, H-5′), 3.15 (1H, t, *J* = 9.0 Hz, H-4′); ^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) *δ*: 139.2 (C-1), 149.1 (C-2), 101.7 (C-3), 152.3 (C-4), 105.9 (C-5), 115.9 (C-6), 99.7 (C-1′), 75.5 (C-2′), 77.4 (C-3′), 70.3 (C-4′), 76.9 (C-5′), 60.7 (C-6′), 108.4 (C-1″), 77.1 (C-2″), 77.8 (C-3″), 74.2 (C-4″), 67.8 (C-5″), 119.6 (C-1‴), 107.3 (C-2‴), 147.6 (C-3‴), 141.0 (C-4‴), 147.6 (C-5‴), 107.6 (C-6‴), 165.6 (C=O), 55.4 (MeO-2), 56.2 (3‴, 5‴-OMe)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[26]，故鉴定化合物 **17** 为 millettiaspecoside B。

化合物 **18**：白色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 177 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.77 (1H, s, H-4), 6.92 (1H, s, H-5), 6.74 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, s, H-3); ^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) *δ*: 164.3 (C-2), 112.8 (C-3), 146.1 (C-4), 113.0 (C-5), 144.6 (C-6), 152.1 (C-7), 103.6 (C-8), 150.5 (C-9), 112.6 (C-10)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[27]，故鉴定化合物 **18** 为七叶内酯。

化合物 **19**：白色针状结晶（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 257 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.26 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6), 6.69 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-5′), 6.60 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-4′), 6.37 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-4), 2.76 (3H, s, 6′-Me); ^{13}C-NMR (150

MHz, CD_3OD) δ: 140.0 (C-1), 99.2 (C-2), 166.4 (C-3), 102.1 (C-4), 167.0 (C-5), 105.7 (C-6), 167.1 (C-7), 111.1 (C-1′), 154.6 (C-2′), 102.9 (C-3′), 160.0 (C-4′), 118.7 (C-5′), 140.2 (C-6′), 26.0 (6′-Me)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[28]，故鉴定化合物 **19** 为交链孢酚。

化合物 **20**：白色针状结晶（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 279 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 7.70 (2H, m, H-3, 6), 7.58 (2H, m, H-4, 5), 4.27 (4H, t, J = 6.7 Hz, H-3′, 3″), 1.69 (4H, m, H-4′, 4″), 1.43 (4H, m, H-5′, 5″), 0.95 (6H, m, H-6, 6″)；^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 132.3 (C-1), 129.9 (C-3), 133.6 (C-4), 169.2 (C-1′), 66.6 (C-3′), 31.7 (C-4′), 20.3 (C-5′), 14.1 (C-6′)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[29]，故鉴定化合物 **20** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **21**：白色针状结晶（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 391 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 7.70 (2H, m, H-3, 6), 7.58 (2H, m, H-4, 5), 1.66 (2H, m, H-4′, 4″), 1.42 (4H, m, H-9′, 9″), 1.30～1.30 (12H, m, H-5′, 6′, 7′, 5″, 6″, 7″), 0.93 (6H, t, J = 7.5 Hz, H-10′, 10″), 0.92 (6H, t, J = 7.3 Hz, H-8′, 8″)；^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 132.4 (C-1), 129.9 (C-3), 133.6 (C-4), 169.2 (C-1′), 68.1 (C-3′), 40.2 (C-4′), 31.6 (C-5′), 30.2 (C-6′), 24.1 (C-7′), 14.5 (C-8′), 25.0 (C-9′), 11.5 (C-10′)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[30]，故鉴定化合物 **21** 为邻苯二甲酸二辛酯。

化合物 **22**：白色针状结晶（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 195 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ: 6.19 (1H, s, H-5), 4.89 (1H, s, 4-OH), 3.87 (1H, s, H-10), 2.39 (3H, s, H-9), 2.00 (3H, s, H-8)；^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ: 105.1 (C-1), 164.4 (C-2), 111.7 (C-3), 16.6 (C-4), 110.0 (C-5), 141.1 (C-6), 174.1 (C-7), 8.1 (C-8), 24.5 (C-9), 52.2 (C-10)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[31]，故鉴定化合物 **22** 为 2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯。

化合物 **23**：黄色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 137 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 9.67 (1H, s, H-7), 7.30 (1H, dd, J = 1.5, 7.5 Hz, H-6), 7.29 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-5), 6.90 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-2)；^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 130.8 (C-1), 115.3 (C-2), 147.2 (C-3), 153.7 (C-4), 116.2 (C-5), 126.4 (C-6), 193.1 (C-7)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[32-34]，故鉴定化合物 **23** 为 3,4-二羟基苯甲醛。

化合物 **24**：黄色无定型粉末（甲醇）。ESI-MS *m*/*z* 197 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 7.04 (1H, s, H-2, 6), 4.26 (2H, q, J = 7.3 Hz, -CH_2), 1.33 (3H, t, J = 7.3 Hz, -CH_3)；^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 121.8 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 146.5(C-3, 5), 139.8 (C-4), 168.6 (C=O), 61.6 (-CH_2), 14.6 (-CH_3)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致[35]，故鉴定化合物 **24** 为没食子酸乙酯。

4　讨论

大发表全草具清热利湿、活血止血、解表止咳之功效。民间用于治疗泌尿系统疾病，对肾炎、前列腺炎和结石等疗效显著。本研究从大发表全草中分离纯化鉴定了 24 个化合物，除化合物 **11** 外，其余 23 个化合物均为首次从该属植物中分离得到。化合物结构类型以黄酮类化合物（**1**～**13**）为主，还涉及二苯乙烯苷（**14**、**15**）、倍半萜（**16**）、苯酚苷（**17**）、香豆素类化合物（**18**）和其他芳香化合物（**19**～**24**）。13 个黄酮类化学成分中，有简单的黄酮醇类、异黄酮类，还包括 5 个黄酮醇氧苷、3 个黄酮碳苷、1 个黄酮氧苷和 1 个异黄酮氧苷。本研究丰富了大发表化学成分的结构多样性，为舒列安胶囊的科学应用和二次开发提供了一定的科学参考，增加了对大发表所含物质基础的认知。

利益冲突　所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志 (第十卷) [M]. 北京: 科学出版社, 2006: 559-560.

[2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草-10 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 384-385.

[3] 云南省药物研究所. 云南民族药志 (第三册) [M]. 昆明: 云南民族出版社, 2010: 14.

[4] 李学芳, 蒲星宇, 周培军, 等. 民族药三棱枝杭子梢的生药学鉴别 [J]. 中华中医药杂志, 2016, 31(7): 2817-2819.

[5] Li Y, Chen H, Liu J, *et al*. A new prenylated coumestan from the roots of *Campylotropis hirtella* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2021, 23(8): 789-795.

[6] 付晨, 李逢逢, 王福生. 三楞草化学成分研究 [J]. 大理大学学报, 2016, 1(4): 8-13.

[7] 李逢逢, 付晨, 王福生. 药用植物三楞草的寡糖成分研究 [J]. 大理大学学报, 2016, 1(4): 5-7.

[8] Hori K, Satake T, Saiki Y, *et al*. Chemical and chemotaxonomical studies of filices. LXXVII. Isolation and structure of novel catechin and proanthocyanidins from *Dennstaedtia distenta* Moore [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(11): 4301-4306.

[9] Kashiwada Y, Iizuka H, Yoshioka K, *et al*. Tannins and related compounds. XCIII. Occurrence of enantiomeric

proanthocyanidins in the Leguminosae plants, *Cassia fistula* L. and *C. javanica* L [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(4): 888-893.

[10] 俞志凌, 张驰, 甘慧琴, 等. 藏药亚吉玛 (长梗金腰) 醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2022, 53(2): 354-361.

[11] Kadota S, Takamori Y, Nyein K N, *et al*. Constituents of the leaves of *Woodfordia fruticosa* Kurz. I. Isolation, structure, and proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance signal assignments of woodfruticosin (woodfordin C), an inhibitor of deoxyribonucleic acid topoisomerase II [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(10): 2687-2697.

[12] Schieber A, Hilt P, Conrad J, *et al*. Elution order of quercetin glycosides from apple pomace extracts on a new HPLC stationary phase with hydrophilic endcapping [J]. *J Sep Science*, 2002, 25(5/6): 361-364.

[13] Ren G X, Hou J L, Fang Q H, *et al*. Synthesis of flavonol 3-*O*-glycoside by UGT78D1 [J]. *Glycoconj J*, 2012, 29(5/6): 425-432.

[14] Aga E B, Li H J, Chen J, *et al*. Chemical constituents from the aerial parts of *Codonopsis nervosa* [J]. *Chin J Nat Med*, 2012, 10(5): 366-369.

[15] Pang S, Ge Y, Wang L S, *et al*. Isolation and purification of orientin and isovitexin from *Thlaspi arvense* Linn [J]. *Adv Mater Res*, 2013, 781/782/783/784: 615-618.

[16] Rabelo A S, Oliveira I D, Guimarães A G, *et al*. Antinociceptive, anti-inflammatory and antioxidant activities of aqueous extract from *Remirea maritima* (Cyperaceae) [J]. *J Ethnopharmacol*, 2013, 145(1): 11-17.

[17] Carnat A P, Carnat A, Fraisse D, Lamaison J L. Violarvensin, a new favone di-C-glycoside from *Viala arvensis* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61: 272-274.

[18] Wang Y, Wray V, Tsevegsuren N, *et al*. Phenolic compounds from the Mongolian medicinal plant *Scorzonera radiata* [J]. *Z Naturforsch C J Biosci*, 2012, 67(3/4): 135-143.

[19] Huang R, Ding Z G, Long Y F, *et al*. A new isoflavone derivative from *Streptomyces* sp. YIM GS3536 [J]. *Chem Nat Compd*, 2013, 48(6): 966-969.

[20] Erasto P, Bojase-Moleta G, Majinda R R. Antimicrobial and antioxidant flavonoids from the root wood of *Bolusanthus speciosus* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(7): 875-880.

[21] Anhut S, Dietmar Zinsmeister H, Mues R, *et al*. The first identification of isoflavones from a bryophyte [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(5): 1073-1075.

[22] Kashiwada Y, Nonaka G I, Nishioka I, *et al*. Studies on rhubarb (*Rhei Rhizoma*). XIV. Isolation and characterization of stilbene glucosides from Chinese rhubarb [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(4): 1545-1549.

[23] Hanawa F, Tahara S, Mizutani J. Antifungal stress compounds from *Veratrum grandiflorum* leaves treated with cupric chloride [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(9): 3005-3007.

[24] Waffo Teguo P, Decendit A, Krisa S, *et al*. The accumulation of stilbene glycosides in *Vitis vinifera* cell suspension cultures [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(12): 1189-1191.

[25] Zhang Z, Zhang W, Ji Y P, *et al*. Gynostemosides A-E, megastigmane glycosides from *Gynostemma pentaphyllum* [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(5/6): 693-700.

[26] Yin T, Tu G Z, Zhang Q Y, *et al*. Three new phenolic glycosides from the caulis of *Millettia speciosa* [J]. *Magn Reson Chem*, 2008, 46(4): 387-391.

[27] C-j C, Floss H G, Steck W. Carbon-13 magnetic resonance spectroscopy coumarins. Carbon-13-proton long-range couplings [J]. *J Org Chem*, 1977, 42(8): 1337-1340.

[28] Tang J S, Huang L, Liu Y, *et al*. Two phytotoxins isolated from the pathogenic fungus of the invasive weed *Xanthium italicum* [J]. *Chem Biodivers*, 2020, 17(4): e2000043.

[29] Dawar P, Raju M B, Ramakrishna R A. One-pot esterification and amide formation via acid-catalyzed dehydration and ritter reactions [J]. *Synth Commun*, 2014, 44(6): 836-846.

[30] Garg B, Bisht T, Ling Y C. Sulfonated graphene as highly efficient and reusable acid carbocatalyst for the synthesis of ester plasticizers [J]. *RSC Adv*, 2014, 4(100): 57297-57307.

[31] Wang X N, Yu W T, Lou H X. Antifungal constituents from the Chinese moss *Homalia trichomanoides* [J]. *Chem Biodivers*, 2005, 2(1): 139-145.

[32] Mulvena D, Webb E C, Zerner B. 3, 4-dihydroxybenzaldehyde, a fungistatic substance from green *Cavendish bananas* [J]. *Phytochemistry*, 1969, 8(2): 393-395.

[33] Jeong J B, Hong S C, Jeong H J. 3, 4-dihydroxybenzaldehyde purified from the barley seeds (*Hordeum vulgare*) inhibits oxidative DNA damage and apoptosis via its antioxidant activity [J]. *Phytomedicine*, 2009, 16(1): 85-94.

[34] Pouységu L, Sylla T, Garnier T, *et al*. Hypervalent iodine-mediated oxygenative phenol dearomatization reactions [J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(31): 5908-5917.

[35] 王静宜, 余俊东, 陈悦, 等. 覆盆子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2022, 53(13): 3897-3903.

[责任编辑 王文倩]