

篦齿虎耳草正丁醇部位的化学成分研究

向 伦¹, 李文艳², 黄慧莲², 任 刚¹, 祝美宁¹, 求加木³, 普 尺³, 刘李意², 黄玲玲², 唐一钦², 钟国跃¹, 罗光明^{2*}, 蒋 伟^{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. 江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004

3. 西藏藏医药大学, 西藏 拉萨 850000

摘 要: 目的 对篦齿虎耳草 *Saxifraga umbellulata* var. *pectinata* 的正丁醇部位化学成分进行研究。方法 利用多种色谱层析方法(硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 反相柱色谱和半制备 HPLC 等)进行分离纯化, 运用理化性质结合现代波谱学(紫外分光光度法、红外分光光度法、核磁共振波谱法、质谱等)技术进行结构鉴定。结果 从篦齿虎耳草正丁醇部位中分离得到 31 个化合物, 分别鉴定为(2*S*,4*S*)-6-(4-羟基苯基)己烷-2,4-二醇(1)、(4*R*)-4-羟基-6-(3,4-二羟基苯基)己烷-4-醇(2)、(2*R*)-6-(3,4-二羟基苯基)-2-羟基己烷-4-酮(3)、6-(4-羟基苯基)己烷-2,4-二醇(4)、(*E*)-9,10-二羟基-苯己基-2-烯-4-酮(5)、rhododendrin(6)、对香豆酸(7)、对羟基苯丙酸(8)、异落叶松脂素(9)、(5*S*)-5-丁氧基-7-(3,4-二羟基苯基)-1-(4-羟基苯基)-3-庚酮(10)、(5*S*)-5-丁氧基-1,7-二(4-羟基苯基)-3-庚酮(11)、1-(4-羟基苯基)-7-(3,4-二羟基苯基)-5-*O*- β -D-葡萄糖苷-3-庚酮(12)、5-羟基-1-(4-羟基苯基)-7-(3,4-二羟基苯基)-3-庚酮(13)、alusenone(14)、白桦林烯酮(15)、hannokinol(16)、alnuheptanoid A(17)、5-羟基-1,7-二(4-羟基苯基)-3-庚酮(18)、槲皮素-3,7-二-*O*- α -L-鼠李糖苷(19)、山柰酚-3,7-二-*O*- α -L-鼠李糖苷(20)、金丝桃苷(21)、鼠李亭-3-*O*-半乳糖苷(22)、鼠李素-3-*O*-鼠李糖苷(23)、槲皮苷(24)、杨梅素-3-*O*- β -D-半乳糖苷(25)、山柰酚-3-*O*-(6"-乙酰基)- β -D-半乳糖苷(26)、槲皮素(27)、催吐萝芙木醇(28)、8,9-dihydropyrogallol(29)、tubiflorone(30)、chakunglupulin A(31)。结论 化合物 1~3 为新化合物, 依次命名为虎耳草酚二醇、虎耳草酚和 (*R*)-纤孔菌酚 A, 化合物 4、8~11、13、17~20、22、23、26、28~31 均为首次从虎耳草属植物中分离报道, 化合物 6、7、12、14、15、16、24 和 25 均为首次从篦齿虎耳草中分离报道, 其中化合物 10 和 11 为人工产物。上述黄酮类、二苯庚烷类、单苯庚烷类和环烯类成分在虎耳草属植物中具有一定的化学分类学价值。

关键词: 篦齿虎耳草; 虎耳草酚二醇; 虎耳草酚; (*R*)-纤孔菌酚 A; 对羟基苯丙酸; 异落叶松脂素; 山柰酚-3-*O*-(6"-乙酰基)- β -D-半乳糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2024)08-2510-14

DOI:10.7501/j.issn.0253-2670.2024.08.002

Chemical constituents of *n*-butanol fraction of *Saxifraga umbellulata* var. *pectinata*

XIANG Lun¹, LI Wenyan², HUANG Huilian², REN Gang¹, ZHU Meining¹, QIU Jiamu³, PU Chi³, LIU Liyi², HUANG Lingling², TANG Yiqin², ZHONG Guoyue¹, LUO Guangming², JIANG Wei¹

1. Research Center for Traditional Chinese Medicine Resources and Ethnic Minority Medicine, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. School of Pharmacy, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

3. University of Tibetan Medicine, Lhasa 850000, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Saxifraga umbellulata* var. *pectinata* (SUP). **Method** *N*-butanol fraction of SUP extract was isolated and purified by a variety of chromatographic methods including silica gel, Sephadex LH-20 gel and semi-preparative HPLC. And the isolated compounds' structures were elucidated through the analysis of their physico-chemical

收稿日期: 2024-01-15

基金项目: 国家自然科学基金地区基金资助项目(82260825); 江西中医药大学校级科技创新团队发展计划(CXTD22002)

作者简介: 向 伦, 男, 硕士研究生, 从事中药学研究。E-mail: 1950512428@qq.com

*通信作者: 蒋 伟, 男, 副教授, 从事中药与民族药药效物质与质量标准研究。E-mail: jiangwei001@jxutcm.edu.cn

罗光明, 男, 教授, 从事中药药效物质与质量标准研究。E-mail: jzlgm88@163.com

properties combined with the modern spectroscopic techniques, such as UV, IR, NMR and MS, *et al.* **Result** A total of 31 compounds were isolated. They were identified as (2*S*,4*S*)-6-(4-hydroxyphenyl)hexane-2,4-diol (**1**), (4*R*)-6-(3,4-dihydroxyphenyl) hexane-4-ol (**2**), (2*R*)-6-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-hydroxyhexan-4-one (**3**), 6-(4-hydroxyphenyl)hexane-2,4-diol (**4**), (*E*)-9, 10-dihydroxyphenylhex-2-en-4-one (**5**), rhododendrin (**6**), *p*-coumaric acid (**7**), 3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid (**8**), isolariciresinol (**9**), (5*S*)-5-butynoxy-7-(3,4-dihydroxyphenyl)-1-(4-hydroxyphenyl)heptan-3-one (**10**), (5*S*)-5-Butyloxy-1,7-di(4-hydroxyphenyl)-3-heptanone (**11**), 1-(4-hydroxyphenyl)-7-(3,4-dihydroxyphenyl)-5-*O*- β -D-glucopyranosyl-heptan-3-one (**12**), 5-hydroxy-1-(4-hydroxyphenyl)-7-(3,4-dihydroxyphenyl)-3-heptanone (**13**), alusenone (**14**), platyphyllene (**15**), hannokinol (**16**), alnuheptanoid A (**17**), 5-hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanone (**18**), quercetin 3,7-di-*O*- α -L-rhamnoside (**19**), kaempferol 3,7-*O*- α -L-dirhamnopranoside (**20**), hyperoside (**21**), rhamnetin-3-*O*-galactopyranoside (**22**), rhamnetin-3-*O*-rhamnoside (**23**), quercitrin (**24**), myricetin-3-*O*- β -D-galactopyranoside (**25**), kaempferol 3-*O*-(6''-acetyl)- β -D-galactopyranoside (**26**), quercetin (**27**), vomifoliol (**28**), 8,9-dihydromegastigmane-4,6-diene-3-one (**29**), tubiflorone (**30**), chakunglupulin A (**31**). **Conclusion** Compounds **1—3** are new compounds, sequentially named as saxiphenadiol, saxifraphenol, and (*R*)-inonophenol A. Compounds **4, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 17—20, 22, 23, 26, and 28—31** were isolated from Genus *Saxifraga* for the first time. Compounds **6, 7, 12, 14, 15, 16, 24 and 25** were isolated from *S. umbellulata* var. *pectinata* for the first time. Compounds **10 and 11** are the butylated artificial substances produced during the extraction. Furthermore, the above-mentioned flavonoids, diphenylheptanes, monophenyls, and cycloenes have certain chemical taxonomic value in plants of the genus *Saxifraga*.

Key words: *Saxifraga umbellulata* Hook. f. et Thoms. var. *pectinata* (Marquand et Airy-Shaw) J. T. Pan; saxiphenadiol; saxifraphenol; (*R*)-inonophenol A; 3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid; isolariciresinol; kaempferol 3-*O*-(6''-acetyl)- β -D-galactopyranoside

虎耳草属植物篦齿虎耳草 *Saxifraga umbellulata* Hook. f. et Thoms. var. *pectinata* (Marquand et Airy-Shaw) J. T. Pan 主要分布在我国西藏^[1], 生长地平均海拔 4 000 m 以上, 是藏药“松蒂”(音译名)的正品基原品种, 被当地藏医认为在退肝胆热方面具有“王者”地位^[2], 主要用于治疗肝胆类疾病。篦齿虎耳草分布的青藏高原是我国虎耳草属植物多样性分布中心^[3], 由于藏医有就地用药的习惯, 所以当地分布的多种虎耳草属植物也用于“松蒂”药材的来源, 唐古特虎耳草 *S. tangutica* Engl. 便是其中最常见的替代品种。长期以来, 国内虎耳草属植物的研究主要集中在低海拔平原地区的广布品种虎耳草 *S. stolonifera* Curt.^[4-7], 随着民族药的发展, 近年来我国藏区虎耳草属植物的研究不断增多, 化学研究报道的有唐古特虎耳草 *S. tangutica* Engl.^[8-13], 小伞虎耳草 *S. umbellulata* Hook. f. et Thoms^[14-18], 篦齿虎耳草(小伞虎耳草变种) *S. umbellulata* var. *pectinata* (Marquand et Airy-Shaw) J. T. Pan^[19-21], 黑蕊虎耳草 *S. melanocentra* Franch.^[22], 山地虎耳草 *S. montana* H. Smith^[23], 黑虎耳草 *S. atrata* Engl.^[24] 品种, 尤以前三者文献居多, 分离报道的成分主要有单苯环类, 二苯庚烷类、二苯壬烷类、黄酮类成分。目前的研究揭示了高原虎耳草属植物较之低海拔分布的虎耳草, 具有更为丰富多样的次生代谢产物, 这有可能是青藏高原为虎耳草属植物多样性分布中心的地理属性造成的。

近年来, 本研究小组一直致力于发现虎耳草属植物品种之间在化学和生物活性方面的相似性和多样性, 为青藏高原丰富的虎耳草属药用植物资源的利用和保护提供研究证据。之前, 本课题组报道了“松蒂”各基原药材品种之间的生物活性差异^[25-26], 以及从篦齿虎耳草提取物的醋酸乙酯部分中分离鉴定的 2 种新的葫芦烷型三萜苷^[19], 从其石油醚部位分离鉴定的 2 种新的齐墩果烷型三萜类成分^[20]。本研究从篦齿虎耳草提取物正丁醇部位分离得到 31 个成分, 其中单苯环类 8 个, 分别鉴定为 (2*S*,4*S*)-6-(4-羟基苯基)己烷-2,4-二醇[(2*S*,4*S*)-6-(4-hydroxyphenyl) hexane-2,4-diol, **1**]、(4*R*)-6-(3,4-二羟基苯基)己烷-4-醇[(4*R*)-6-(3,4-dihydroxyphenyl) hexane-4-ol, **2**]、(2*R*)-6-(3,4-二羟基苯基)-2-羟基己烷-4-酮 [(2*R*)-6-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-hydroxyhexan-4-one, **3**]、6-(4-羟基苯基)己烷-2,4-二醇 [6-(4-hydroxyphenyl) hexane-2,4-diol, **4**]、(*E*)-9,10-二羟基-苯己基-2-烯-4-酮 [(*E*)-9,10-dihydroxy-phenylhex-2-en-4-one, **5**]、rhododendrin (**6**)、对香豆酸 (*p*-coumaric acid, **7**)、3-(4-羟基苯基)丙酸[3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid, **8**]; 木脂素类 1 个, 鉴别为异落叶松脂素(isolariciresinol, **9**); 二苯庚烷类 9 个, 分别鉴定为 (5*S*)-5-丁氧基-7-(3,4-二羟基苯基)-1-(4-羟基苯基)-3-庚酮 [(5*S*)-5-butynoxy-7-(3,4-dihydroxyphenyl)-1-(4-hydroxyphenyl)heptan-3-one, **10**]、(5*S*)-5-丁氧基-1,7-二(4-羟基苯基)-3-庚酮 [(5*S*)-5-butyloxy-1,7-di (4-

hydroxyphenyl)-3-heptanone, **11**]、1-(4-羟基苯基)-7-(3,4-二羟基苯基)-5-*O*- β -D-葡萄糖苷-3-庚酮[1-(4-hydroxyphenyl)-7-(3,4-dihydroxyphenyl)-5-*O*- β -D-glucopyranosyl-heptan-3-one, **12**]、5-羟基-7-(3,4-二羟基苯基)-1-(4-羟基苯基)-3-庚酮 [5-hydroxy-1-(4-hydroxyphenyl)-7-(3,4-dihydroxyphenyl)-3-heptanone, **13**]、alusenone (**14**)、白桦林烯酮 (platyphyllenone, **15**)、hannokinol (hannokinol, **16**)、alnuheptanoid A (**17**)、5-羟基-1,7-二(4-羟基苯基)-3-庚酮 [5-hydroxy-1,7-bis(4-hydroxyphenyl)-3-heptanone, **18**]；黄酮类 9 个，槲皮素-3,7-二-*O*- α -L-鼠李糖苷 (quercetin 3,7-di-*O*- α -L-rhamnoside, **19**)、山柰酚-3,7-二-*O*- α -L-鼠李糖苷 (kaempferol 3,7-*O*- α -L-dirhamnopyranside, **20**)、金丝桃苷 (hyperoside, **21**)、鼠李素-3-*O*-半乳糖苷 (rhamnetin-3-*O*-galactopyranoside, **22**)、鼠李亭-3-*O*-鼠李糖苷 (rhamnetin-3-*O*-rhamnoside, **23**)、槲皮苷 (quercitrin, **24**)、杨梅素-3-*O*- β -D-半乳糖苷 (myricetin-3-*O*- β -D-galactopyranoside, **25**)、山柰酚-3-*O*-(6''-乙酰基)- β -D-半乳糖苷 [kaempferol 3-*O*-(6''-acetyl)- β -D-galactopyranoside, **26**]、槲皮素 (quercetin, **27**)；环烯

类 4 个，分别鉴定为催吐萝芙木醇 (vomifoliol, **28**)、8,9-dihydromegastigmane-4,6-diene-3-one (**29**)、tubiflorone (**30**)、chakyunglupulin A (**31**)。其中，化合物 **1**~**3** 为新化合物 (图 1)，分别命名为虎耳草酚二醇、虎耳草酚和 (*R*)-纤孔菌酚 A。化合物 **4**、**8**~**11**、**13**、**17**~**20**、**22**、**23**、**26**、**28**~**31** 均为首次从虎耳草属植物中报道，化合物 **6**、**7**、**12**、**14**~**16**、**24**、**25** 为首次从篦齿虎耳草中分离报道，其中化合物 **10** 和 **11** 为人工产物。上述黄酮成分类型与在虎耳草属植物中广泛报道的黄酮成分类型相似；二苯庚烷类成分目前我国虎耳草属植物中的报道主要见于青藏高原分布的小伞虎耳草和唐古特虎耳草，在其他虎耳草属品种包括我国平原地区广布种虎耳草的化学研究中鲜见。单苯环类成分在虎耳草属植物中也普遍存在，如没食子酸和绿原酸，但本研究中发现的系列单苯己烷类成分及最近一篇篦齿虎耳草化研究报道^[21]中的系列单苯己烷类成分在其他虎耳草属植物品种中鲜有报道。而本研究中分离鉴定的 4 个环烯类成分在虎耳草属植物中报道鲜见。故本研究进一步丰富了对虎耳草属植物化学物质基础的认识。

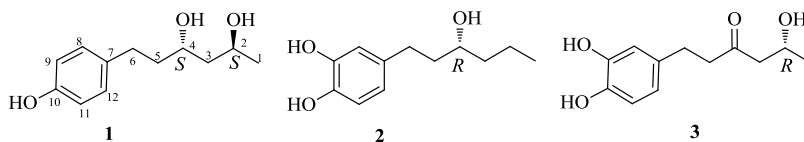


图 1 新化合物 1~3 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—3

1 仪器及材料

AX-600 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司)；AB TripleTOFTM5600 超高效液相-高分辨飞行时间质谱 (美国 ABSCIEX 公司)；LC-20A 型岛津高效液相色谱仪 (日本岛津公司)；UV-1800 型紫外分光光度计 (日本岛津公司)；APIV-1W 型微量旋光仪 (美国 Rudolph Research Analytical 公司)；Rotavapor-210 旋转蒸发仪 (瑞士步琪公司)；ZF-20D 型三用紫外分析仪 (骥辉分析仪器上海有限公司)；FA2004G 型电子分析天平 (上海四科仪器设备有限公司)；YMC-TriartC₁₈EXRS 半制备柱 (250 mm×10 mm, 5 μ m)；硅胶薄层板 (青岛海洋化工厂)；柱色谱 (60~90、200~300 目, 青岛海洋化工厂)；色谱乙腈 (美国 TEDIA 公司)；氘代甲醇 (美国剑桥 CIL 公司)；氘代吡啶 (美国剑桥 CIL 公司)；其他试剂

均为分析纯，水为超纯水。

篦齿虎耳草全草于 2019 年 9 月购自西藏自治区藏药厂，药材经由江西中医药大学钟国跃教授鉴定为 *S. umbellulata* Hook. f. et Thoms. var. *pectinata* (Marquand et Airy-Shaw) J. T. Pan 的全草，标本 (20190903) 存放于江西中医药大学标本馆。

2 提取与分离

篦齿虎耳草干燥药材 (4.0 kg) 粗粉经 40 L 95% 乙醇渗漉提取，所得提取物依次通过石油醚、醋酸乙酯、正丁醇液液萃取得到各极性段萃取部位。正丁醇部位 (181 g) 经 MCI 微孔树脂柱色谱，分别以水及 20% (ZDC20)、60% (ZDC60)、90% (ZDC90) 甲醇水溶液洗脱，弃去水洗脱部位，依次得到 ZDC20 部位 (20 g)、ZDC60 部位 (40 g) 和 ZDC90 部位 (5 g)。ZDC60 部位经硅胶柱色谱，以二氯甲

烷-甲醇体系 (80:1~10:1) 冲洗得到流分 Z1~Z5, Z4 上于硅胶柱, 以二氯甲烷-甲醇 (70:1~5:1) 洗脱得到流分 Z4.1 和 Z4.2。Z4.1 经凝胶柱色谱, 以甲醇洗脱收集目标流分后继续经半制备色谱, 流动相为 36% 乙腈水溶液洗脱得到化合物 **12** (40 mg) 和 **9** (5.2 mg)。Z4.2 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇体系 (20:1~5:1) 洗脱得到流分 Z4.2.1、Z4.2.2 和 Z4.2.3。Z4.2.1 经凝胶柱色谱, 甲醇洗脱, 得到化合物 **14** (5 mg) 和 **15** (80 mg)。Z4.2.2 经凝胶柱色谱, 甲醇洗脱收集目标流分后继续经半制备色谱进行等度洗脱, 流动相为 70% 乙腈水溶液, 得到化合物 **16** (5.3 mg) 和 **17** (10.2 mg)。Z4.2.3 经凝胶柱色谱, 纯甲醇洗脱收集目标流分后继续经半制备色谱进行等度洗脱, 流动相为 72% 乙腈水溶液, 得到化合物 **18** (5.8 mg) 和 **13** (6.8 mg)。Z2 部位经硅胶柱, 以二氯甲烷-甲醇 (60:1~10:1) 洗脱得到流分 Z2.1 和 Z2.2。Z2.1 经凝胶柱色谱, 甲醇洗脱收集目标流分后继续经半制备液相色谱等度洗脱, 流动相为 50% 乙腈水溶液, 得到化合物 **21** (50 mg) 和 **27** (5.8 mg)。Z2.2 经凝胶柱色谱, 甲醇洗脱收集目标流分后继续经半制备液相色谱等度洗脱, 流动相为 55% 乙腈水溶液, 得到化合物 **22** (5.4 mg) 和 **23** (19.2 mg)。Z3 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (60:1~30:1) 洗脱得到流分 Z3.1 和 Z3.2, Z3.1 上于凝胶柱色谱, 纯甲醇洗脱收集目标流分后继续经半制备液相色谱进行等度洗脱, 流动相为 54% 乙腈水溶液, 得到化合物 **24** (10.5 mg)。Z3.2 经凝胶柱色谱, 甲醇洗脱后合并目标流分后经半制备色谱进行等度洗脱, 流动相为 56% 乙腈水溶液, 得到化合物 **26** (8.5 mg)。

将 ZDC20 部位与 ZDC60 部位中 Z1 合并并经 ODS 色谱柱色谱, 以 20%~90% 甲醇水溶液梯度洗脱, 通过 TLC 检识, 合并得到流分 H1~H4。H1 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (50:1~10:1) 洗脱得到流分 H1.1 和 H1.2, H1.1 经胶柱色谱, 以纯甲醇洗脱收集目标流分后继续经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (15:1) 洗脱得到化合物 **19** (5 mg)。H1.2 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (18:1) 洗脱, 得到化合物 **20** (85.2 mg) 和 **25** (4.8 mg)。H3 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (60:1~40:1) 洗脱得到流分 H3.1~H3.3。H3.1 经凝胶柱色谱, 以甲醇洗脱得到流分 H3.1.1 和 H3.1.2。H3.1.1 经半制备液相色谱进行等度洗脱, 流动相为 38% 乙腈水溶

液, 得到化合物 **1** (5.5 mg)。H3.1.2 上于半制备液相色谱进行等度洗脱, 流动相为 37% 乙腈水溶液, 得到化合物 **2** (4.8 mg) 和 **3** (15.78 mg)。H3.2 经凝胶柱色谱, 以甲醇洗脱收集目标流分后经半制备液相色谱等度洗脱, 流动相为 35% 乙腈水溶液, 得到化合物 **4** (5 mg) 和 **5** (15.78 mg)。H2 经凝胶柱色谱, 以纯甲醇洗脱得到流分 H2.1 和 H2.2。H2.1 再次经凝胶柱色谱, 以纯甲醇洗脱得到化合物 **6** (85.2 mg) 和 **7** (10.2 mg)。H2.2 经半制备液相色谱等度洗脱, 流动相为 32% 乙腈水溶液, 得到化合物 **8** (15.4 mg)。

ZDC90 部位经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (80:1~15:1) 洗脱得到流分 S1~S5。S5 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (60:1~5:1) 洗脱得到流分 S5.1 和 S5.2。S5.1 上经凝胶柱色谱, 以甲醇洗脱收集目标流分继续经半制备色谱等度洗脱, 流动相为 30% 乙腈水溶液, 得到化合物 **10** (5.6 mg) 和 **11** (3.5 mg)。S3 与 S4 均经凝胶柱色谱, 以纯甲醇洗脱, 从 S3 中得到化合物 **28** (5.2 mg) 和 **29** (8.5 mg); 从 S4 中得到化合物 **30** (6.2 mg) 和 **31** (5.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色油状物, 易溶于甲醇。
UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 284 (3.41), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -14 (*c* 0.10, MeOH)。高分辨质谱中分子离子峰 HRESIMS *m/z*: 209.119 3 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3$, 209.118 3) 确定其分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (不饱和度 4)。其分子式与已知化合物 **4** 相同, 与化合物 **4** 的一维核磁波谱比较, 发现该化合物的碳谱与化合物 **4** 差别不大, 但氢谱有较大差异, 突出的区别在于其氢谱高场区的 2 个亚甲基质子信号 δ_{H} 1.69 (m, H_{2-5}) 和 δ_{H} 1.53, 1.61 (各 1H, dd, $J = 16.0, 4.8$ Hz, H_{2-3}) 与化合物 **4** 相应区域的 2 个亚甲基质子信号 δ_{H} 1.68 (2H, m) 和 δ_{H} 1.51 (2H, m) 差异较大, 推测其为化合物 **4** 的差向异构体。通过化合物 **1** 的一维和二维谱的解析 (表 1 和图 2), 确证了化合物 **1** 的平面结构与化合物 **4** 相同。因化合物 **1** 的比旋光度值与确定化合物 **4** 结构的参考文献中相应化合物的比旋光度值 ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 7.3^\circ$, *c* 0.02, MeOH) 正负相反^[27], 确定化合物 **1** 的绝对构型为 (2*S*, 4*S*), 另一篇文献中的类似化合物的旋光数据^[28]也提供了类似的证据。故化合物 **1** 的结构确定为 (2*S*, 4*S*)-6-(4-羟基苯基)己烷-2,4-二醇, 经 Scifinder 数据库检索为新化合物, 命名为虎耳草酚二醇。

表 1 化合物 1~4 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (600/150 MHz, CD_3OD)
Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data for compounds 1—4 (600/150 MHz, CD_3OD)

碳位	1		2		3		4	
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}
1	23.6	1.16 (3H, d, $J = 6.2$ Hz)	14.5	0.91 (3H, t, $J = 7.1$ Hz)	23.5	1.14 (3H, d, $J = 6.3$ Hz)	24.3	1.17 (3H, d, $J = 6.3$ Hz)
2	70.8	3.94 (1H, m)	19.9	1.36 (2H, m)	65.0	4.17 (1H, m)	65.5	3.98 (1H, m)
3	46.7	1.53 (1H, m), 1.61 (1H, m)	40.6	1.45 (2H, m)	52.7	2.47 (1H, dd, $J = 16.0, 4.8$ Hz), 2.58 (1H, dd, $J = 16.0, 7.9$ Hz)	47.9	1.51 (2H, m)
4	67.5	3.71 (1H, m)	71.5	3.53 (1H, m)	211.8		68.7	3.79 (1H, m)
5	41.1	1.69 (2H, m)	40.7	1.65 (2H, m)	46.3	2.71 (2H, m)	41.4	1.68 (2H, m)
6	31.9	2.66 (1H, m), 2.55 (1H, m)	32.4	2.61 (1H, m), 2.48 (1H, m)	30.0	2.71 (2H, m)	32.1	2.67 (1H, m), 2.56 (1H, m)
7	134.4		135.4		134.0		134.5	
8	130.3	7.01 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	116.2	6.63 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	116.3	6.62 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	130.3	7.01 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)
9	116.1	6.69 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	146.0		146.2		116.1	6.68 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)
10	156.3		144.1		144.4		156.3	
11	116.1	6.69 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	116.5	6.66 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	116.5	6.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	116.1	6.68 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)
12	130.3	7.01 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	120.6	6.50 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz)	120.5	6.49 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz)	130.3	7.01 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)

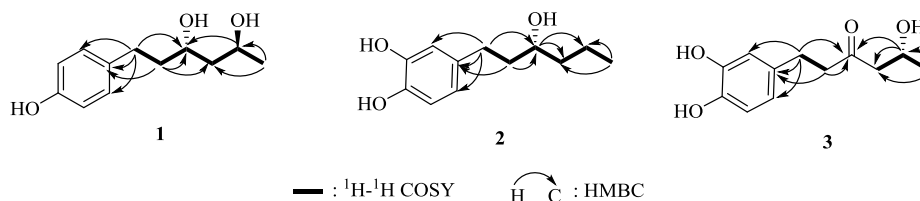


图 2 化合物 1~3 的主要 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关信号

Fig. 2 Key ^1H - ^1H COSY and HMBC correlations for compound 1—3

化合物 2: 褐色油状物, 易溶于甲醇。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 284(3.18), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -8.3^\circ$ (c 0.12, MeOH)。高分辨质谱 HRESIMS 中分子离子峰 m/z : 209.119 0 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3$, 209.118 3) 确定其分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (不饱和度 4)。该化合物分子式与化合物 1 相同, 比较这 2 个化合物一维核磁数据 (表 1), 发现该化合物相比于化合物 1 少了 1 组联氧次甲基碳氢信号 δ_{H} 3.94 (m, H-2); δ_{C} (70.8, C-2), 多了 1 组亚甲基信号 δ_{H} 1.36 (m, H-2); δ_{C} (19.9, C-2), 且区别于化合物 1 氢谱芳香区的 AA'XX' 偶合质子系统, 该化合物的芳香区有 1 组 ABX 偶合质子信号 δ_{H} 6.66 (d, $J = 8.0$ Hz, H-11), 6.50 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-12), 6.63 (d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 说明其结构中苯环为 1,3,4 取代结构。高场区的质子信号显示有 1 个三重峰甲基信号 δ_{H} 0.91 (t, $J = 7.1$ Hz, H-1), 推测该甲基与 1 个亚甲基相联, 另外还有 8 个具有复杂裂分多重峰的烷基质子信号, 结合 ^{13}C 谱可以推断该 8 个

烷基质子信号归属于 4 个亚甲基碳。相对于化合物 1 的甲基信号, 化合物 2 的甲基氢谱和碳谱的化学位移均向高场移动。综上推测化合物 2 和 1 互为羟基位置异构体。经二维谱 ^1H - ^1H COSY 信号及 HMBC 相关信号 (图 2) 进一步确立了化合物 2 的平面结构, 为 6-(3,4-dihydroxyphenyl)hexane-4-ol。通过与文献中类似结构化合物 tripodantoside^[29] 和 sonnerphenolic C^[30] 的比旋光度值比较, 发现 tripodantoside 和 sonnerphenolic C 是 1 对差向异构体, tripodantoside 为 *R* 构型, 比旋光度值为负数, sonnerphenolic C 为 *S* 构型, 比旋光度值为正数, 而化合物 2 的比旋光度为负值, 故确定化合物 2 中 C-4 的绝对构型为 *R*, 其结构确定为 (4*R*)-6-(3,4-二羟基苯基)己烷-4-醇。经 Scifinder 数据库检索为新化合物, 命名为虎耳草酚。

化合物 3: 褐色油状物, 易溶于甲醇。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 284 (3.47), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -29^\circ$ (c 0.10, MeOH)。高分辨

质谱中分子离子峰 HRESIMS m/z : 223.098 1 $[M-H]^-$ (calcd for $C_{12}H_{15}O_4$, 223.097 6) 确定其分子式为 $C_{12}H_{16}O_4$ (不饱和度 5)。IR 谱图显示该化合物存在羟基 ($3\ 360\text{ cm}^{-1}$) 和羰基 ($1\ 703\text{ cm}^{-1}$)。其氢谱的芳香区有 1 组 ABX 偶合质子信号 δ_H 6.65 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, H-11), 6.49 (dd, $J=8.0, 2.0\text{ Hz}$, H-12), 6.62 (d, $J=2.0\text{ Hz}$, H-8), 说明其结构中有 1 个 1, 3, 4-取代的苯环结构。高场区的质子信号显示有 1 个连氧次甲基信号 δ_H 4.17 (m, H-2), 1 个双峰甲基信号 δ_H 1.14 (d, $J=6.3\text{ Hz}$, H-1), 以及 3 个亚甲基信号。推测甲基与连氧次甲基相连, 这一点在化合物二维核磁谱 HMBC 谱和 ^1H - ^1H COSY 谱中的相关信号得到确证 (图 2)。该化合物碳谱给出了 12 个碳信号, 在低场区显示有 1 个羰基碳信号 δ_C 211.8 (C-4) 以及 6 个芳香碳信号, 高场区显示有 1 个连氧碳信号 δ_C 65.0 (C-2) 以及 3 个亚甲基碳信号, 上述甲基, 亚甲基和次甲基氢谱碳谱信号可通过二维 HMQC 谱得到确认。通过 HMBC 和 ^1H - ^1H COSY 二维谱中相关信号的分析 (图 2), 最终将上述推导的结构单元连接起来, 解析出该化合物的平面结构。经查与文献中化合物 inonophenol A^[31] 的核磁数据基本一致, 说明平面结构一样。但化合物 3 的比旋光度与 inonophenol A 的符号相反, 说明化合物 3 为 inonophenol A 的对映异构体, 类似参照化合物在多篇文献中有报道^[32-33], 故其结构确定为 (2*R*)-6-(3,4-二羟基苯基)-2-羟基己烷-4-酮, 为新化合物, 命名为 (*R*)-纤孔菌酚 A [(*R*)-inonophenol A]。

化合物 4: 淡黄色油状物, HRESIMS m/z : 209.119 4 $[M-H]^-$, 确定分子式为 $C_{12}H_{18}O_3$, ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据见表 1, 与文献报道数据一致^[27], 故鉴定化合物 4 为 6-(4-羟基苯基)己烷-2,4-二醇。

化合物 5: 褐色油状物, HRESIMS m/z : 205.087 2 $[M-H]^-$, 确定分子式为 $C_{12}H_{14}O_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.91 (1H, dq, $J=15.8, 6.8\text{ Hz}$, H-2), 6.65 (1H, d, $J=8.0\text{ Hz}$, H-11), 6.62 (1H, d, $J=2.1\text{ Hz}$, H-8), 6.50 (1H, dd, $J=8.0, 2.1\text{ Hz}$, H-12), 6.12 (1H, dq, $J=15.8, 1.6\text{ Hz}$, H-3), 2.81 (2H, m, H_2 -5), 2.73 (2H, t, $J=7.5\text{ Hz}$, H_2 -6), 1.88 (3H, dd, $J=6.8, 1.7\text{ Hz}$, H_3 -1); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 18.4 (C-1), 145.2 (C-2), 132.8 (C-3), 202.6 (C-4), 42.6 (C-5), 30.8 (C-6), 134.1 (C-7), 116.3 (C-8), 146.2 (C-9), 144.5 (C-10), 116.5 (C-11), 120.5 (C-12)。其核磁数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 5 为 (*E*)-9,10-二羟基-

苯己基-2-烯-4-酮。

化合物 6: 白色粉末, HRESIMS m/z : 327.211 8 $[M-H]^-$, 确定分子式为 $C_{16}H_{24}O_7$, ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.03 (2H, d, $J=8.4\text{ Hz}$, H-6, 10), 6.68 (2H, d, $J=8.5\text{ Hz}$, H-7, 9), 4.33 (1H, d, $J=7.8\text{ Hz}$, H-1'), 3.89 (2H, m, H-2', 6'a), 3.72 (1H, dd, $J=11.8, 5.6\text{ Hz}$, H-6'b), 3.37 (1H, m, H-3'), 3.35 (1H, m, H-4'), 3.27 (1H, m, H-5'), 3.20 (1H, m, H-2), 2.63 (2H, m, H-4), 1.88 (1H, m, H-3a), 1.70 (1H, m, H-3b), 1.22 (3H, d, $J=6.2\text{ Hz}$, H_3 -1); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 156.2 (C-8), 134.7 (C-5), 130.4 (C-6), 130.4 (C-10), 116.0 (C-7), 116.0 (C-9'), 102.2 (C-1'), 78.2 (C-3'), 77.8 (C-2'), 75.1 (C-2), 75.1 (C-5'), 71.7 (C-4'), 62.8 (C-6'), 40.6 (C-3), 31.8 (C-4), 19.9 (CH_3)。其核磁数据与文献报道基本一致^[8,34], 故鉴定化合物 6 为 rhododendrin。

化合物 7: 褐色胶状物。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.60 (1H, d, $J=15.9\text{ Hz}$, H-7), 7.45 (2H, d, $J=8.5\text{ Hz}$, H-2, 6), 6.81 (2H, d, $J=8.6\text{ Hz}$, H-3, 5), 6.28 (1H, d, $J=15.9\text{ Hz}$, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 171.0 (C-9), 161.0 (C-1), 146.6 (C-7), 127.3 (C-4), 131.1 (C-3, 5), 116.8 (C-2, 6), 115.6 (C-8)。其核磁数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 7 为对香豆酸。

化合物 8: 褐色胶状物。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.02 (2H, d, $J=8.4\text{ Hz}$, H-5, 9), 6.69 (2H, d, $J=8.4\text{ Hz}$, H-6, 8), 2.80 (2H, t, $J=7.7\text{ Hz}$, H_2 -3), 2.53 (2H, t, $J=7.7\text{ Hz}$, H_2 -2); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 177.1 (C-1), 156.8 (C-7), 133.1 (C-4), 130.4 (C-5, 9), 116.3 (C-6, 8), 37.3 (C-2), 31.4 (C-3)。其核磁数据与文献报道基本一致^[35], 故鉴定化合物 8 为对羟基苯丙酸。

化合物 9: 褐色胶状物; ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD_3) δ : 6.74 (1H, d, $J=8.0\text{ Hz}$, H-5), 6.68 (1H, d, $J=1.7\text{ Hz}$, H-2), 6.66 (1H, s, H-2'), 6.62 (1H, dd, $J=8.0, 1.8\text{ Hz}$, H-6), 6.18 (1H, s, H-5'), 3.81 (1H, m, H-7), 3.81 (3H, s, 3'- OCH_3), 3.78 (3H, s, 3- OCH_3), 3.40, 3.62~3.72 (4H, m, H_2 -9, 9'), 2.78 (2H, d, $J=7.7\text{ Hz}$, H-7'), 2.00 (1H, m, H-8'), 1.76 (1H, tt, $J=10.1, 3.5\text{ Hz}$, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD_3) δ : 149.0 (C-3), 147.2 (C-3'), 145.9 (C-4), 145.3 (C-4'), 138.6 (C-1), 134.2 (C-6'), 129.0 (C-1'), 123.2 (C-6), 117.4 (C-5'), 116.0 (C-5), 113.8 (C-2), 112.4 (C-2'), 65.9 (C-9'), 62.2

(C-9), 56.4 (3'-OCH₃), 56.3 (3-OCH₃), 48.1 (C-7), 48.0 (C-8), 40.0 (C-8'), 33.6 (C-7')。其核磁数据与文献报道基本一致^[36], 故鉴定化合物 **9** 为异落叶松脂素。

化合物 **10**: 淡黄色油状物。易溶于甲醇。
UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 281(3.60), 223(4.12), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -13^{\circ}$ (*c* 0.10, MeOH)。高分辨质谱 HRESIMS 中分子离子峰 *m/z*: 387.217 3 [M+H]⁺ (calcd for C₂₃H₃₁O₅, 387.216 6) 确定其分子式为 C₂₃H₃₀O₅(不饱和度 9)。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据见表 2。化合物 **10** 的氢碳核磁波谱特征与已知化合物 **11** 和 **13** 很相似, 显示其也为二苯庚酮类化合物。比较这 3 个化合物的氢碳谱数据 (表 2) 及分子式, 发现化合物 **10** 和 **11** 均比 **13** 多了 1 个 C₄H₉ 单元, ¹H-¹H COSY 谱和 HMBC 谱信号以及质谱的二级碎片信息 (*m/z*: 313.138 3 [M+H-BuOH]⁺) 均证明该 C₄H₉ 单元为 1 个正丁基基团所贡献。相比于化合物 **13**, 化合物 **10** 中 C-5 的化学位移明显向低场移动 (δ_{C} 76.6 至

68.2), 另外二维 HMBC 谱 (图 3) 中相关信号 H2-1''' (δ_{H} 3.36, m) 与 C-5 (δ_{C} 76.6) 的相关信号以及 H-5 (δ_{H} 3.70, m) 与 C-1''' (δ_{C} 70.0) 的相关信号说明化合物 **10** 为 **13** 的 5-*O*-正丁基取代产物。至此, 化合物 **10** 的平面结构得以确立。通过与参考文献中已知化合物 **11** 的旋光度值进行比较^[37], 发现他们的旋光度值均为负值, 故确认化合物 **10** 的结构为 (5*S*)-5-丁氧基-7-(3,4-二羟基苯基)-1-(4-羟基苯基)-3-庚酮。因其是从正丁醇部位分离得到, 且在原植物粗提物中的 UPLC-Q/TOF-MS 分析中没有检测到它的存在, 所以认定为人工产物。

化合物 **11**: 淡黄色胶状物。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -11^{\circ}$ (*c* 0.20, MeOH)。HRESIMS *m/z*: 371.222 7 [M-H]⁻, 297.145 0 [M-H-BuOH]⁻ 确定分子式为 C₂₃H₃₀O₄。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据见表 2, 与文献报道数据一致^[37], 故鉴定化合物 **11** 为 (5*S*)-5-丁氧基-1,7-二(4-羟基苯基)-3-庚酮。因其是从正丁醇部位分离得到, 且在原

表 2 化合物 **10**、**11** 和 **13** 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据 (CD₃OD, 600/150 MHz)
Table 2 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic data for compounds **10**, **11** and **13** (CD₃OD, 600/150 MHz)

碳位	10		11		13	
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}
1	30.1	2.71 (2H, m)	29.8	2.74 (2H, brs)	30.0	2.71 (2H, m)
2	46.5	2.71 (2H, m)	46.5	2.74 (2H, brs)	46.4	2.71 (2H, m)
3	211.8		211.7		212.0	
4	49.6	2.49 (1H, dd, <i>J</i> = 15.6, 5.0 Hz), 2.66 (1H, dd, <i>J</i> = 15.7, 7.4 Hz)	48.7	2.49 (1H, dd, <i>J</i> = 15.6, 5.0 Hz), 2.66 (1H, dd, <i>J</i> = 15.6, 7.4 Hz)	51.3	2.57 (1H, m), 2.53 (1H, m)
5	76.6	3.70 (1H, m)	76.6	3.70 (1H, m)	68.2	4.00 (1H, m)
6	37.6	1.70 (2H, m)	37.5	1.70 (2H, m)	40.5	1.66 (2H, m)
7	31.5	2.53 (2H, m)	31.5	2.54 (2H, m)	31.9	2.50 (1H, m), 2.63 (1H, m)
1'	134.0		133.2		134.0	
2'	130.2	6.97 (1H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	130.2	6.98 (1H, dd, <i>J</i> = 12.7, 8.4 Hz)	130.3	6.99 (1H, d, <i>J</i> = 8.4 Hz)
3'	116.1	6.69 (1H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	116.1	6.68 (1H, dd, <i>J</i> = 8.3, 7.0 Hz)	116.1	6.69 (1H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)
4'	156.4		156.4		156.4	
5'	116.1	6.69 (1H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	116.1	6.68 (1H, dd, <i>J</i> = 8.3, 7.0 Hz)	116.1	6.69 (1H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)
6'	130.2	6.97 (1H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	130.2	6.98 (1H, dd, <i>J</i> = 12.7, 8.4 Hz)	130.3	6.99 (1H, d, <i>J</i> = 8.4 Hz)
1''	134.0		134.0		134.1	
2''	116.3	6.61 (1H, d, <i>J</i> = 2.1 Hz)	130.3	6.98 (1H, dd, <i>J</i> = 12.7, 8.4 Hz)	116.5	6.61 (1H, d, <i>J</i> = 2.1 Hz)
3''	144.5		116.2	6.68 (1H, dd, <i>J</i> = 8.3, 7.0 Hz)	146.2	
4''	146.2		156.6		144.5	
5''	116.5	6.65 (1H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	116.2	6.68 (1H, dd, <i>J</i> = 8.3, 7.0 Hz)	116.5	6.65 (1H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)
6''	120.5	6.49 (1H, dd, <i>J</i> = 8.0, 2.1 Hz)	130.3	6.98 (1H, dd, <i>J</i> = 12.7, 8.4 Hz)	120.5	6.49 (1H, dd, <i>J</i> = 8.0, 2.0 Hz)
1'''	70.0	3.36 (2H, m)	70.0	3.37 (2H, m)		
2'''	33.3	1.46 (2H, m)	33.3	1.46 (2H, m)		
3'''	20.5	1.35 (2H, dq, <i>J</i> = 14.6, 7.4 Hz)	20.5	1.35 (2H, dq, <i>J</i> = 14.6, 7.3 Hz)		
4'''	14.3	0.91 (3H, t, <i>J</i> = 7.4 Hz)	14.3	0.91 (3H, t, <i>J</i> = 7.4 Hz)		

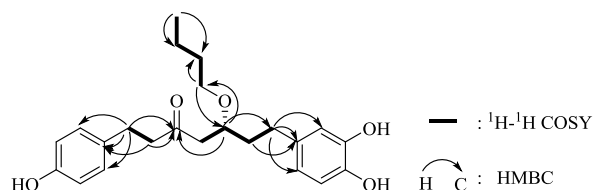


图 3 人工产物 10 的主要 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关信号
Fig. 3 Key ^1H - ^1H COSY and HMBC correlations for compound 10

植物粗提物中的 UPLC-Q/TOF-MS 分析中没有检测到它的存在, 所以认定为人工产物。

化合物 12: 黄色无定型粉末, HRESIMS m/z : 491.191 4 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 确定分子式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$; ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.01 (2H, t, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.68 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.67 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5''), 6.62 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.49 (1H, dd, $J = 8.1, 2.1$ Hz, H-6''), 4.28 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'''), 4.16 (1H, m, H-5), 3.88, 3.69 (2H, m, H₂-6'''), 3.25~3.35 (3H, m, H-3'''~5'''), 3.15 (1H, t, $J = 8.3$ Hz, H-2'''), 2.74 (2H, m, H₂-1), 2.70 (2H, m, H₂-2), 2.80, 2.60 (each 1H, m, H₂-4), 2.58 (2H, m, H₂-7), 1.84, 1.74 (each 1H, m, H₂-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 212.1 (C-3), 156.2 (C-4'), 146.1 (C-3''), 144.5 (C-4''), 134.4 (C-1'''), 134.0 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 120.6 (C-6''), 116.6 (C-5''), 116.4 (C-2''), 116.1 (C-3', 5'), 103.4 (C-1'''), 78 (C-3'''), 77.8 (C-5'''), 76.2 (C-5), 75.2 (C-2'''), 71.6 (C-4'''), 62.7 (C-6'''), 49.6 (C-4), 46.4 (C-2), 38.5 (C-6), 31.8 (C-7), 30.1 (C-1)。其核磁数据与文献报道基本一致^[38], 故鉴定化合物 12 为 1-(4-羟基苯基)-7-(3,4-二羟基苯基)-5- O - β -D-葡萄糖苷-3-庚酮。

化合物 13: 淡黄色胶状物, HRESIMS m/z : 353.135 6 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 确定分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5$, ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据见表 2, 与文献报道数据一致^[39], 故鉴定化合物 13 为 5-羟基-7-(3,4-二羟基苯基)-1-(4-羟基苯基)-3-庚酮。

化合物 14: 黄色无定型粉末, HRESIMS m/z : 311.130 7 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 确定分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.99 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (1H, dt, $J = 15.9, 6.9$ Hz, H-5), 6.69 (2H, m, H-3', 5'), 6.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.61 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2''), 6.48 (1H, dd, $J = 8.0, 2.1$ Hz, H-6''), 6.06 (1H, dt, $J = 15.9, 1.5$ Hz, H-4), 2.80 (2H, m, H₂-2), 2.71 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H₂-1), 2.66 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H₂-7), 2.47 (2H, dtd, $J = 8.6, 7.0, 1.5$ Hz, H₂-

6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 202.9 (C-3), 156.7 (C-4'), 149.2 (C-5), 146.2 (C-4''), 144.5 (C-3''), 134.0 (C-1''), 133.0 (C-1'), 131.7 (C-4), 130.4 (C-2'), 130.4 (C-6'), 120.6 (C-6''), 116.5 (C-2''), 116.3 (C-5''), 116.2 (C-5'), 116.2 (C-3'), 42.7 (C-2), 35.8 (C-6), 34.6 (C-7), 31.0 (C-1)。其核磁数据与文献报道基本一致^[40], 故鉴定化合物 14 为 alusenone。

化合物 15: 淡黄色油状物, HRESIMS m/z : 295.135 2 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 确定分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.98 (4H, t, $J = 8.2$ Hz, H-2', 6', 2'', 6''), 6.86 (1H, dt, $J = 15.9, 7.0$ Hz, H-5), 6.69 (4H, m, H-3', 5', 3'', 5''), 6.05 (1H, dt, $J = 15.9, 1.5$ Hz, H-4), 2.79 (4H, m, H₂-1, 7), 2.66 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H₂-2), 2.46 (2H, m, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 202.8 (C-3), 156.6 (C-4'), 156.6 (C-4''), 149.2 (C-5), 133.2 (C-1'), 133.1 (C-1''), 131.6 (C-4), 130.4 (C-2', 6'), 130.3 (C-2'', 6''), 116.2 (C-3', 5'), 116.2 (C-3'', 5''), 42.7 (C-2), 35.7 (C-6), 34.6 (C-7), 30.7 (C-1)。其核磁数据与文献报道基本一致^[41], 故鉴定化合物 15 为白桦林烯酮。

化合物 16: 淡黄色油状物, HRESIMS m/z : 315.158 3 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 确定分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.00 (4H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6', 2'', 6''), 6.68 (4H, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5', 3'', 5''), 3.81 (2H, m, H-3, 5), 2.66 (2H, m, H-2a, 6a), 2.55 (2H, m, H-2b, 6b), 1.67 (4H, m, H₂-1, 7), 1.54 (2H, dd, $J = 6.7, 5.7$ Hz, H₂-4); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 156.3 (C-4', 4''), 134.5 (C-1', 1''), 130.3 (C-2', 6', 2'', 6''), 116.1 (C-3', 5', 3'', 5''), 68.7 (C-3, 5), 45.7 (C-4), 41.4 (C-2, 6), 32.1 (C-1, 7)。其核磁数据与文献报道一致^[41], 故鉴定化合物 16 为 hannokinol。

化合物 17: 褐色胶状物, HRESIMS m/z : 367.151 2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 确定分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.97 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.69 (2H, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.61 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2''), 6.49 (1H, dd, $J = 8.0, 2.1$ Hz, H-6''), 3.63 (1H, m, H-5), 3.63 (1H, m, H-5), 3.27 (3H, s, 5-OCH₃), 2.70 (2H, m, H₂-1), 2.70 (2H, m, H₂-2), 2.66, 2.51 (each 1H, m, H₂-4), 2.55 (2H, m, H₂-7), 1.70 (2H, m, H₂-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 211.7 (C-3), 156.6 (C-4'), 146.3 (C-3''), 144.6 (C-4''), 134.2 (C-1''), 134.1 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 120.7 (C-6''), 116.7 (C-5''), 116.5 (C-2''), 116.3

(C-3', 5'), 78.1 (C-5), 57.2 (5-CH₃O), 48.4 (C-4), 46.5 (C-2), 37.2 (C-6), 31.6 (C-7), 30.2 (C-1)。其核磁数据与文献报道基本一致^[42], 故鉴定化合物 **17** 为 alnuheptanoid A。

化合物 **18**: 淡黄色油状物, HRESIMS m/z : 313.144 8 [M-H]⁻, 确定分子式为 C₁₉H₂₂O₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.98 (4H, t, J = 8.5 Hz, H-2', 6', 2'', 6''), 6.68 (4H, m, H-3', 5', 3'', 5''), 4.0 (1H, m, H-5), 2.73 (4H, m, H₂-1, 2), 2.49~2.66 (4H, m, H₂-4, 7), 1.66 (2H, m, H₂-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 211.9 (C-3), 156.6 (C-4'), 156.4 (C-4''), 134.1 (C-1'), 133.2 (C-1''), 130.3, 130.2 (C-2', 6', C-2'', 6''), 116.2, 116.1 (C-3', 5', 3'', 5''), 68.2 (C-5), 51.3 (C-4), 46.4 (C-2), 40.5 (C-6), 31.9 (C-7), 29.8 (C-1)。其核磁数据与文献报道基本一致^[41], 故鉴定化合物 **18** 为 5-羟基-1,7-二(4-羟基苯基)-3-庚酮。

化合物 **19**: 黄色无定型粉末, HRESIMS m/z : 595.164 9 [M+H]⁺, 确定分子式为 C₂₇H₃₀O₁₅; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.37 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.34 (1H, dd, J = 8.3, 2.1 Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 6.73 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.47 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 5.56 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-1''), 5.38 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-1'''), 4.22 (1H, dd, J = 3.4, 1.7 Hz, H-5''), 4.02 (1H, dd, J = 3.5, 1.8 Hz, H-5'''), 3.83 (1H, dd, J = 9.5, 3.5 Hz, H-3''), 3.75 (1H, dd, J = 9.5, 3.4 Hz, H-3'''), 3.60~3.35 (4H, m, H-2'', 2''', 4'', 4'''), 1.27 (3H, d, J = 6.2 Hz, H₃-6''), 0.95 (3H, d, J = 6.2 Hz, H₃-6'''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.8 (C-4), 163.5 (C-5), 163.0 (C-7), 159.8 (C-9), 158.1 (C-2), 150 (C-4'), 146.5 (C-3'), 136.5 (C-3), 123 (C-1'), 122.7 (C-6'), 116.9 (C-2'), 116.4 (C-5'), 107.5 (C-10), 103.6 (C-1'''), 100.5 (C-1''), 99.9 (C-6), 95.6 (C-8), 73.6 (C-4'''), 73.2 (C-4''), 72.1 (C-2'''), 72.1 (C-2''), 71.9 (C-3'''), 71.9 (C-3''), 71.7 (C-5''), 71.3 (C-5'''), 18.1 (C-6''), 17.7 (C-6'')。其核磁数据与文献报道基本一致^[43], 故鉴定化合物 **19** 为槲皮素-3,7-二-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **20**: 棕色无定型粉末, HRESIMS m/z : 577.157 2 [M-H]⁻, 确定分子式为 C₂₇H₃₀O₁₄; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.77 (2H, d, J = 8.1 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 7.3 Hz, H-3', 5'), 6.70 (1H, brs, H-8), 6.44 (1H, brs, H-6), 5.57 (1H, brs, H-1'''), 5.39 (1H, brs, H-1''), 4.23 (1H, brs, H-5''), 4.03 (1H, brs, H-5'''), 3.35~3.85 (6H, m, H-2'', 2''', 3'', 3''', 4'', 4'''),

1.27 (3H, d, J = 6.1 Hz, H₃-6''), 0.94 (3H, d, J = 5.6 Hz, H₃-6''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.7 (C-4), 163.5 (C-7), 162.9 (C-5), 161.7 (C-4'), 159.7 (C-9), 158.0 (C-2), 136.5 (C-3), 132.0 (C-2', 6'), 122.4 (C-1'), 116.6 (C-3', 5'), 107.5 (C-10), 103.5 (C-1'''), 100.5 (C-1''), 99.8 (C-6), 95.6 (C-8), 73.6 (C-4''), 73.2 (C-4'''), 72.1 (C-5'''), 72.1 (C-3'''), 72.1 (C-3''), 71.9 (C-2''), 71.7 (C-2'''), 71.3 (C-5''), 18.1 (C-6''), 17.7 (C-6'')。其核磁数据与文献报道基本一致^[43], 故鉴定化合物 **20** 为山柰酚-3,7-二-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **21**: 黄色无定型粉末, HRESIMS m/z : 463.092 7 [M-H]⁻, 确定分子式为 C₂₁H₂₀O₁₂; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.84 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 7.59 (1H, dd, J = 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6), 5.16 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.89~3.42 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.5 (C-4), 166.1 (C-7), 163.0 (C-5), 158.8 (C-2), 158.4 (C-9), 149.9 (C-4'), 145.8 (C-3'), 135.8 (C-3), 123.0 (C-6'), 122.9 (C-1'), 117.8 (C-2') 116.1 (C-5'), 105.6 (C-10), 105.4 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 77.2 (C-3''), 75.1 (C-5''), 73.2 (C-2''), 70.0 (C-4''), 61.9 (C-6'')。其核磁数据与文献报道基本一致^[43], 故鉴定化合物 **21** 为金丝桃苷。

化合物 **22**: 黄色无定型粉末, HRESIMS m/z : 501.100 3 [M+Na]⁺, 确定分子式为 C₂₂H₂₂O₁₂; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.70 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 7.57 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.82 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.71 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.38 (1H, J = 2.0 Hz, H-6), 5.40 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃), 3.30~3.58 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.6 (C-4), 165.1 (C-7), 160.7 (C-5), 156.6 (C-2), 156.2 (C-9), 151.3 (C-3'), 148.7 (C-4'), 144.9 (C-3'), 133.7 (C-3), 122.1 (C-6'), 119.7 (C-1'), 116.0 (C-2'), 115.1 (C-5'), 104.9 (C-1'), 101.7 (C-1''), 97.9 (C-6), 92.1 (C-8), 75.9 (C-5''), 73.2 (C-3''), 71.2 (C-2''), 67.9 (C-4''), 60.1 (C-6''), 56.1 (7-OCH₃)。其核磁数据与文献报道基本一致^[44], 故鉴定化合物 **22** 为鼠李亭-3-*O*-半乳糖苷。

化合物 **23**: 黄色无定型粉末, HRESIMS m/z : 461.108 9 [M-H]⁻, 确定分子式为 C₂₂H₂₂O₁₁; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.34 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.28 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d,

$J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.69 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.38 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.28 (1H, s, Rha-H-1), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃), 3.13~3.52 (4H, m, sugar-H), 0.82 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.9 (C-4), 165.2 (C-7), 161.0 (C-5), 157.7 (C-2), 156.4 (C-9), 148.6 (C-4'), 145.3 (C-3'), 134.4 (C-3), 121.2 (C-6'), 120.6 (C-1'), 115.7 (C-5'), 115.5 (C-2'), 105.1 (C-10), 101.8 (C-1''), 97.9 (C-6), 92.3 (C-8), 71.2 (C-4''), 70.6 (C-3''), 70.4 (C-2''), 70.0 (C-5''), 56.1 (7-OCH₃), 17.5 (C-6''). 其核磁数据与文献报道基本一致^[45], 故鉴定化合物 **23** 为鼠李素-3-*O*-鼠李糖苷。

化合物 **24**: 黄色无定型粉末, HRESIMS m/z : 447.092 5 [M-H]⁻, 确定分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.34 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.31 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, brs, H-8), 6.20 (1H, brs, H-6), 5.35 (1H, brs, H-1''), 4.22 (1H, m, H-2''), 3.76 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-3''), 3.42 (1H, dd, $J = 9.6, 6.0$ Hz, H-5''), 3.35 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4''), 0.94 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H₃-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.6 (C-4), 165.8 (C-7), 163.1 (C-5), 159.3 (C-9), 158.5 (C-2), 149.8 (C-4'), 146.4 (C-3'), 136.2 (C-3), 122.9 (C-1'), 122.9 (C-6'), 116.9 (C-5'), 116.4 (C-2'), 105.9 (C-10), 103.5 (C-1''), 99.8 (C-6), 94.7 (C-8), 73.2 (C-4''), 72.1 (C-3''), 72.0 (C-2''), 71.9 (C-5''), 17.7 (C-6''). 核磁数据与文献报道基本一致^[46], 故鉴定化合物 **24** 为槲皮苷。

化合物 **25**: 黄色无定型粉末, HRESIMS m/z : 481.264 3 [M+H]⁺, 确定分子式为 C₂₁H₂₀O₁₃。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.38 (2H, s, H-2', 6'), 6.40 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.20 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.87 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-4''), 3.84 (1H, dd, $J = 9.7, 7.8$ Hz, H-2''), 3.66 (1H, dd, $J = 11.2, 6.0$ Hz, H-6''a), 3.59 (1H, m, H-3''), 3.58 (1H, m, H-6''b), 3.50 (1H, m, H-5''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.4 (C-4), 166.1 (C-7), 163.0 (C-5), 158.7 (C-2), 158.4 (C-9), 146.4 (C-3', 5'), 138.2 (C-4'), 136.0 (C-3), 121.7 (C-1'), 109.9 (C-2', 6'), 105.6 (C-10), 105.5 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.6 (C-8), 77.2 (C-5''), 75.1 (C-3''), 73.3 (C-2''), 70.0 (C-4''), 61.9 (C-6''). 其核磁数据与文献报道基本一致^[47], 故鉴定化合物 **25** 为杨梅素-3-*O*- β -*D*-半乳糖苷。

化合物 **26**: 淡黄色胶状物, HRESIMS m/z : 491.120 5 [M+H]⁺, 确定分子式为 C₂₃H₂₂O₁₂; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.21 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.44 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 8.04 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 5.33 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 3.38~4.11 (6H, m, sugar-H), 1.72 (3H, s, 6'-CH₃COO); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.4 (C-2, 9), 133.3 (C-3), 177.5 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 103.8 (C-10), 120.8 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 160.0 (C-4'), 101.7 (C-1''), 71.0 (C-2''), 72.8 (C-3'', 5''), 68.1 (C-4''), 63.1 (C-6''), 169.8 (6''-CH₃COO), 20.1 (6''-CH₃COO)。其核磁数据与文献报道基本一致^[48], 故鉴定化合物 **26** 为山奈酚-3-*O*-(6''-乙酰基)- β -*D*-半乳糖苷。

化合物 **27**: 黄色无定型粉末, HRESIMS m/z : 303.056 [M+H]⁺, 确定分子式为 C₁₅H₁₀O₇; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.83 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.70 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 6.99 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.52 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-8), 6.26 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 148.3 (C-2), 136.7 (C-3), 176.6 (C-4), 165.0 (C-5), 99.1 (C-6), 162.3 (C-7), 94.4 (C-8), 157.8 (C-9), 104.1 (C-10), 123.7 (C-1'), 116.2 (C-2'), 145.8 (C-3'), 146.9 (C-4'), 115.8 (C-5'), 121.4 (C-6')。其核磁数据与文献报道基本一致^[43], 故鉴定化合物 **27** 为槲皮素。

化合物 **28**: 淡黄色胶状物, HRESIMS m/z : 269.140 5 [M+COOH]⁻, 确定分子式为 C₁₃H₂₀O₃。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.88 (1H, m, H-8), 5.80 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-7), 5.79 (1H, s, H-4), 4.32 (1H, m, H-9), 2.45 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2a), 2.16 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-2b), 1.92 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H₃-13), 1.24 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H₃-10), 1.05 (3H, s, H₃-11), 1.01 (3H, s, H₃-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 201.3 (C-3), 167.6 (C-5), 137.1 (C-7), 130.1 (C-8), 127.3 (C-4), 80.1 (C-6), 68.8 (C-9), 50.9 (C-2), 42.6 (C-1), 24.7 (C-12), 24.0 (C-11), 23.6 (C-10), 19.7 (C-13)。其核磁数据与文献报道基本一致^[49], 故鉴定化合物 **28** 为催吐萝芙木醇。

化合物 **29**: 黄色无定型粉末, HRESIMS m/z : 269.140 0 [M+COOH]⁻, 确定分子式为 C₁₃H₂₀O₃。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.06 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-7), 5.96 (1H, s, H-4), 4.68 (1H, dd, $J = 9.4, 5.1$

Hz, H-8), 3.75 (1H, m, H-9), 2.39 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2a), 2.34 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2b), 2.15 (3H, d, $J = 1.0$ Hz, H₃-13), 1.39 (3H, s, H₃-11), 1.34 (3H, s, H₃-12), 1.21 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H₃-10); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 201.9 (C-3), 158.9 (C-5), 145.2 (C-6), 135.7 (C-7), 127.1 (C-4), 72.5 (C-8), 71.8 (C-9), 54.4 (C-2), 40.0 (C-1), 29.9 (C-11), 29.8 (C-12), 22.7 (C-13), 18.8 (C-10)。其核磁数据与文献报道基本一致^[50], 故鉴定化合物 **29** 为 8,9-dihydromegastigmane-4,6-diene-3-one。

化合物 **30**: 黄色无定型粉末, HRESIMS m/z : 285.135 4 $[\text{M} + \text{COOH}]^-$, 确定分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.83 (1H, s, H-4), 4.11 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-7), 3.82 (1H, t, $J = 8.8$ Hz, H-8), 3.74 (1H, m, H-9), 3.41 (1H, d, $J = 17.7$ Hz, H-2a), 1.96 (1H, d, $J = 17.6$ Hz, H-2b), 2.04 (3H, s, H₃-13), 1.32 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H₃-10), 1.21 (3H, s, H₃-11), 0.97 (3H, s, H₃-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 202.3 (C-3), 169.8 (C-5), 126.3 (C-4), 86.4 (C-6), 85.7 (C-7), 81.2 (C-8), 77.2 (C-9), 49.8 (C-2), 41.6 (C-1), 26.1 (C-11), 25.9 (C-12), 18.8 (C-13), 18.5 (C-10)。其核磁数据与文献报道基本一致^[51], 故鉴定化合物 **30** 为 tubiflorone。

化合物 **31**: 淡黄色无定形粉末, HRESIMS m/z : 197.117 2 $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$, 确定分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$; ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.78 (1H, s, H-2), 4.10 (1H, tt, $J = 11.5, 4.2$ Hz, H-6), 2.47 (1H, ddd, $J = 11.7, 4.0, 2.1$ Hz, H-5 β), 2.01 (1H, ddd, $J = 13.1, 4.3, 2.2$ Hz, H-7 β), 1.59 (3H, s, H₃-11), 1.42 (1H, t, $J = 11.6$ Hz, H-5 α), 1.31 (3H, s, H₃-10), 1.29 (3H, s, H₃-9), 1.29 (1H, 与甲基重叠, H-7 α); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 183.9 (C-1), 173.9 (C-3), 113.7 (C-2), 88.6 (C-4), 65.3 (C-6), 50.7 (C-7), 48.4 (C-5), 36.2 (C-8), 30.3 (C-10), 25.8 (C-11), 25.3 (C-9)。核磁数据与文献报道基本一致^[52], 故鉴定化合物 **31** 为 chakyunglupulin A。

4 讨论

本研究扩展了对篦齿虎耳草及所属虎耳草属植物的化学物质基础认识, 从篦齿虎耳草正丁醇部位分离鉴定了 31 个化合物, 其中 3 个为新化合物, 25 个为首次从篦齿虎耳草或者虎耳草属植物中分离得到。对上述成分在虎耳草属植物中的化学分类学价值进行进一步探讨。

单苯环类化合物在虎耳草属多种植物中有报

道, 比如 Dang 等^[8-9]先后从唐古特虎耳草中分离到 11 个单苯环类化合物, 但未见报道本研究中发现的系列单苯己烷类化合物 (**1~5**), 而 Huang 等^[21]最近报道了从篦齿虎耳草中分离得到的 7 个单苯己烷类新化合物, 其中含有本研究中的化合物 **5**, 这些在篦齿虎耳草中发现的单苯己烷类化合物均未在虎耳草属其他品种植物中有报道, 说明单苯己烷类化合物有可能作为化学分类学标志物区分篦齿虎耳草和虎耳草属植物其他品种。本研究首次从篦齿虎耳草中分离报道的发现的单苯丁烷类成分化合物 **6** (rhododendrin) 是从虎耳草科岩白菜属植物 *Bergenia cortifolia* Haw. 和 *B. crassifolia* L. 中首次分离鉴定报道^[53], 在虎耳草属植物唐古特虎耳草^[8]和 *S. cuneifolia* L. 也报道过^[54], 说明化合物 **6** 在这虎耳草科和虎耳草属植物中具有一定的化学分类学价值。化合物 **7** (对羟基香豆酸) 在我国低海拔地区广布种虎耳草 *S. stolonifera* Curt. 中也有化学研究报道^[6], 说明了虎耳草属品种之间的化学亲缘关系。本次研究分离鉴定的化合物 **9** 是首次从虎耳草属植物分离鉴定的 1 个木脂素类成分, 木脂素是苯丙素的二聚物, 化合物 **7** 和 **8** 以及虎耳草属植物中存在的苯丙素类成分^[9]为这种木脂素类成分的形成提供了生源合成途径基础。

二苯庚烷类成分常见于姜科 (Zingiberaceae) 和桦木科 (Betulaceae) 植物的化学研究报道^[55], 在早期的虎耳草属植物的化学研究中几乎没有报道, 近年来党军等从唐古特虎耳草分离鉴定了 15 个二苯庚烷类成分^[9-10]并讨论了该类成分在虎耳草科植物中的化学分类学价值, Yang 等^[15, 17-18]从小伞虎耳草 (篦齿虎耳草为小伞虎耳草变种) 中报道过 6 个二苯庚烷类成分。本研究分离鉴定的 9 个二苯庚烷类成分进一步证明了该类成分在虎耳草属植物中的分类学价值, 其中化合物 **14~16** 在唐古特虎耳草的化学研究中报道过^[9-10], Yang 等^[17]也从小伞虎耳草中分离报道过与化合物 **10** 和 **11** 结构类似的正丁基化人工产物。除了目前在小伞虎耳草、篦齿虎耳草 (小伞虎耳草变种) 和唐古特虎耳草中发现了系列二苯庚烷类成分, 其他虎耳草科植物中的该类成分鲜有报道, 这说明在虎耳草科或属的植物品种中, 小伞虎耳草和唐古特虎耳草之间的亲缘关系更近, 这也与小伞虎耳草与唐古特虎耳草同属于虎耳草属山羊臭亚属植物, 具有更近的植物分类学亲缘关系相符, 同时也为唐古特虎耳草作为小伞虎耳草的代用

品种提供了物质基础方面的合理性解释。故二苯庚烷类成分有潜力作为化学分类学标志物区分小伞虎耳草、唐古特虎耳草与其他虎耳草属植物。

本研究从篦齿虎耳草中分离鉴定的 11 个黄酮类成分,多以黄酮苷(7 个单糖苷和 2 个双糖苷)形式存在,其黄酮类型有槲皮素类、山柰酚类、杨梅素类和异鼠李素类,糖基类型有葡萄糖、半乳糖和鼠李糖,化合物 19、20、22、23 和 26 为首次从虎耳草属植物分离鉴定的黄酮类成分。Bohm 等^[56]曾阐述北美分布的几种虎耳草[*S. micranthidifolia* (Haw.) Steud., *S. tolmiei* T. & G., *S. cernua* L.和 *S. tricuspidata* Rottb.]中黄酮类成分主要为系列槲皮素类、山柰酚类、杨梅素类黄酮,常以各种甲氧基化和糖基化形式存在,糖基化形式有葡萄糖苷、半乳糖苷、木糖苷、异构阿拉伯糖苷和阿拉伯糖苷酰化物。我国虎耳草属植物的化学研究中,杨爱梅等从唐古特虎耳草中分离得到 3 个黄酮类成分^[13],从小伞虎耳草中分离鉴定了 11 个黄酮类成分^[16,18];党军等^[11]从唐古特虎耳草分离鉴定了 18 种黄酮类成分,还从黑虎耳草中分离鉴定了芦丁和异槲皮苷 2 个黄酮^[57];Liu 等^[23]从山地虎耳草中分离鉴定了 7 个黄酮类成分;左国营等从黑蕊虎耳草中分离了 7 个黄酮类成分^[22];在低海拔广布品种虎耳草中,也先后报道了多种黄酮类成分^[4-7]。我国虎耳草属植物中报道的黄酮类成分也多为槲皮素类、山柰酚类和异鼠李素类黄酮,常以单糖苷和双糖苷形式存在,糖基主要有葡萄糖、半乳糖、鼠李糖、阿拉伯糖和木糖,说明黄酮类成分在虎耳草属植物各品种中普遍存在,且结构类型具有相似性和普遍性,最常见的黄酮有金丝桃苷、异槲皮苷和芦丁等。

另外本研究中发现的 4 个环烯(cycloenes)类成分均为首次从在虎耳草属植物中分离报道,类似结构成分在同属植物鲜有报道,仅见冯卫生等^[5]报道了从虎耳草中分离鉴定的与本研究化合物 28~30 结构相似的 1 个甲基环己烯类(megastigmane)成分,说明甲基环己烯类成分对于虎耳草属植物可能具有一定的化学分类学价值,值得进一步考察。

本研究对黄酮类、二苯庚烷类、单苯环类和环烯类成分在虎耳草属植物中的化学分类学价值探讨对我国虎耳草属植物的利用与保护具有一定的意义,由于高原虎耳草属植物品种的资源非常脆弱,本研究为寻找“松蒂”药材的新基原品种提供了一

定的线索。

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: 165.
- [2] 文检, 张艺, 刘川, 等. 藏药“蒂达”的基原、药性及功效的考证 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(4): 609-612.
- [3] 张得钧, 陈生云, 高庆波, 等. 虎耳草属山羊臭组的界定和系统发育: 核糖体 DNAITS 序列证据 [J]. 植物分类学报, 2008, 46(5): 667-675.
- [4] 蒲祥, 宋良科. 虎耳草的研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37(31): 15224-15226.
- [5] 冯卫生, 李振, 郑晓珂, 等. 虎耳草的化学成分研究 [J]. 药学学报, 2010, 45(6): 742-746.
- [6] 先春, 龚小见, 赵超, 等. 虎耳草的化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(10): 124-126.
- [7] 先春, 黄志金, 周欣, 等. 虎耳草的化学成分及生物活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(1): 64-68.
- [8] Dang J, Tao Y, Shao Y, et al. Antioxidative extracts and phenols isolated from Qinghai-Tibet Plateau medicinal plant *Saxifraga tangutica* Engl [J]. *Ind Crops Prod*, 2015, 78: 13-18.
- [9] Dang J, Jiao L J, Wang W D, et al. Chemotaxonomic importance of diarylheptanoids and phenylpropanoids in *Saxifraga tangutica* (Saxifragaceae) [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2017, 72: 29-31.
- [10] Dang J, Zhao J Q, Tao Y D, et al. A new diarylheptanoid from *Saxifraga tangutica* [J]. *Chem Nat Compd*, 2017, 53(1): 48-50.
- [11] Dang J, Zhang L, Wang Q L, et al. Target separation of flavonoids from *Saxifraga tangutica* using two-dimensional hydrophilic interaction chromatography/reversed-phase liquid chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2018, 41(24): 4419-4429.
- [12] 王琪, 潘国庆, 党军. 唐古特虎耳草抗肝损伤药效物质基础研究 [J]. 青海科技, 2021, 28(2): 34-37.
- [13] 杨爱梅, 李玉兰. 藏药甘青虎耳草化学成分研究 [J]. 中华中医药杂志, 2011, 26(9): 1975-1977.
- [14] Yang A M, Wu R, Li J Y, et al. Chemical constituents of *Saxifraga umbellulata* [J]. *Adv Mater Res*, 2013, 781-784: 2289-2291.
- [15] Yang A M, Wu R, Yuan H J, et al. Chemical constituents of *Saxifraga umbellulata* [J]. *Chem Nat Compd*, 2015, 51(2): 330-331.
- [16] Yang A M, Ma S Y, Wu R, et al. Flavonoids of *Saxifraga umbellulata* [J]. *Chem Nat Compd*, 2017, 53(3): 551-552.
- [17] Yang A M, Qi G Y, Zheng Z S, et al. Chemical constituents

- of *Saxifraga umbellulata* [J]. *Chem Nat Compd*, 2018, 54(4): 757-759.
- [18] Yang A M, Yang K, Shang H L, *et al*. Chemical constituents of *Saxifraga umbellulata* [J]. *Chem Nat Compd*, 2022, 58(6): 1143-1145.
- [19] Jiang W, Fei Y, Du X L, *et al*. Saxifraganoids A and B, two novel cucurbitane triterpenoid glycosides from *Saxifraga umbellulata* var. *pectinata* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2017, 58: 3541-3544.
- [20] Jiang W, Wu R, Ren G, *et al*. Two olean-27-carboxylic acid-type triterpenoids as chemical markers isolated from *Saxifraga umbellulata* [J]. *Chem Biodivers*, 2022, 19(4): e202100902.
- [21] Huang J, Chen D L, Liu M Y, *et al*. Seven new phenylhexanoids with antioxidant activity from *Saxifraga umbellulata* var. *pectinata* [J]. *Molecules*, 2023, 28(9): 3928.
- [22] 左国营, 张志军, 陈丽蓉, 等. 藏药黑蕊虎耳草的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2005, 27(6): 691-694.
- [23] Liu J X, Di D L, Shi Y P. Diversity of chemical constituents from *Saxifraga montana* H.[J]. *J Chin Chem Soc*, 2008, 55(4): 863-870.
- [24] Dawa Y, Du Y R, Wang Q, *et al*. Targeted isolation of 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl inhibitors from *Saxifraga atrata* using medium- and high- pressure liquid chromatography combined with online high performance liquid chromatography-1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl detection [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1635: 461690.
- [25] 王日康, 杜小浪, 慕泽涇, 等. 3 种虎耳草属药材提取物对 CCl_4 致小鼠急性肝损伤防治作用的比较 [J]. 中成药, 2018, 40(7): 1595-1599.
- [26] 李姗姗, 李博, 张寿文, 等. 藏药“蒂达”的 6 种主要基原植物提取物对急性肝内胆汁淤积小鼠药理作用的比较研究 [J]. 中药新药与临床药理, 2017, 28(3): 314-319.
- [27] 曲扬, 刘超, 任欣宇, 等. 黄丝郁金的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2013, 44(3): 207-209.
- [28] Kikuzaki H, Tsai S M, Nakatani N. Gingerdiol related compounds from the rhizomes of *Zingiber officinale* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(5): 1783-1786.
- [29] Soberón J R, Sgariglia M A, Sampietro D A, *et al*. Purification and identification of antibacterial phenolics from *Tripodanthus acutifolius* leaves [J]. *J Appl Microbiol*, 2010, 108(5): 1757-1768.
- [30] Nguyen T H T, Pham H V T, Pham N K T, *et al*. Chemical constituents from *Sonneratia ovata* Backer and their *in vitro* cytotoxicity and acetylcholinesterase inhibitory activities [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2015, 25(11): 2366-2371.
- [31] Kou R W, Du S T, Xia B, *et al*. Phenolic and steroidal metabolites from the cultivated edible *Inonotus hispidus* mushroom and their bioactivities [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(2): 668-675.
- [32] Ding S S, Zhang C C, Shi W S, *et al*. Absolute configuration of two novel compounds from the *Talaromyces aculeatus* using optical rotation, electronic circular dichroism and vibrational circular dichroism [J]. *Tetrahedron Lett*, 2016, 57(1): 75-79.
- [33] Feng T, Su J, Ding Z H, *et al*. Chemical constituents and their bioactivities of “tongling white ginger” (*Zingiber officinale*) [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(21): 11690-11695.
- [34] Dehghan H, Salehi P, Amiri M S. Bioassay-guided purification of α -amylase, α -glucosidase inhibitors and DPPH radical scavengers from roots of *Rheum turkestanicum* [J]. *Ind Crops Prod*, 2018, 117: 303-309.
- [35] Owen R W, Haubner R, Mier W, *et al*. Isolation, structure elucidation and antioxidant potential of the major phenolic and flavonoid compounds in brined olive drupes [J]. *Food Chem Toxicol*, 2003, 41(5): 703-717.
- [36] Jutiviboonsuk A, Zhang H J, Tan G T, *et al*. Bioactive constituents from roots of *Bursera tonkinensis* [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(23): 2745-2751.
- [37] Lai Y C, Chen C K, Lin W W, *et al*. A comprehensive investigation of anti-inflammatory diarylheptanoids from the leaves of *Alnus formosana* [J]. *Phytochemistry*, 2012, 73(1): 84-94.
- [38] Novaković M, Stanković M, Vučković I, *et al*. Diarylheptanoids from *Alnus glutinosa* bark and their chemoprotective effect on human lymphocytes DNA [J]. *Planta Med*, 2013, 79(6): 499-505.
- [39] Li J, Liao C R, Wei J Q, *et al*. Diarylheptanoids from *Curcuma kwangsiensis* and their inhibitory activity on nitric oxide production in lipopolysaccharide-activated macrophages [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2011, 21(18): 5363-5369.
- [40] Tung N H, Kim S K, Ra J C, *et al*. Antioxidative and hepatoprotective diarylheptanoids from the bark of *Alnus japonica* [J]. *Planta Med*, 2010, 76(6): 626-629.
- [41] 冯文明, 韩竹箴, 王峥涛. 山药化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(21): 5034-5039.
- [42] Ibrahim S R M, Fouad M A, Abdel-Lateff A, *et al*. Alnuheptanoid A: A new diarylheptanoid derivative from *Alnus japonica* [J]. *Nat Prod Res*, 2014, 28(20): 1765-1771.
- [43] 巴寅颖, 刘倩颖, 石任兵, 等. 鬼箭羽中黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(2): 242-246.

- [44] Miliauskas G, van Beek T A, Venskutonis P R, *et al.* Antioxidant activity of *Potentilla fruticose* [J]. *J Sci Food Agric*, 2004, 84(15): 1997-2009.
- [45] Fukunaga T, Nishiya K, Kajikawa I, *et al.* Chemical studies on the constituents of *Hyphear tanakae* Hosokawa from different host trees [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(3): 1180-1184.
- [46] Wang Q, Xu D R, Shi X H, *et al.* Flavones from *Potentilla discolor* Bunge [J]. *Chin J Nat Med*, 2009, 7(5): 361-364.
- [47] Lee J I, Kong C S, Jung M E, *et al.* Antioxidant activity of the halophyte *Limonium tetragonum* and its major active components [J]. *Biotechnol Bioprocess Eng*, 2011, 16(5): 992-999.
- [48] Foo L Y, Lu Y, Molan A L, *et al.* The phenols and prodelphinidins of white clover flowers [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54(5): 539-548.
- [49] 杨佳倩, 贺文军, 谭宁华, 等. 头花马先蒿和管花马先蒿的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(4): 600-603.
- [50] Nguyen T H T, Pham N K T, Pudhom K, *et al.* Structure elucidation of four new megastigmanes from *Sonneratia ovata* Backer [J]. *Magn Reson Chem*, 2014, 52(12): 795-802.
- [51] Huang H C, Huang G J, Liaw C C, *et al.* A new megastigmane from *Kalanchoe tubiflora* (Harvey) Hamet [J]. *Phytochem Lett*, 2013, 6(3): 379-382.
- [52] Kim K H, Clardy J, Senger D, *et al.* Chakyunlupulins A and B, two novel 4, 8, 8-trimethylcyclooct-2-enone derivatives from *Barleria lupulina* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2015, 56(21): 2732-2734.
- [53] Thieme H, Walewska E, Winkler H J. Isolation of rhododendrine from *Bergenia*-varieties [J]. *Pharmazie*, 1969, 24(10): 648.
- [54] Chevalley I, Marston A, Hostettmann K. New phenolic radical scavengers from *Saxifraga cuneifolia* [J]. *Pharm Biol*, 2000, 38(3): 222-228.
- [55] 吴杰, 李丹, 沈秉正, 等. 姜黄素类化合物的药理活性研究进展 [J]. 中国药师, 2013, 16(12): 1918-1920.
- [56] Bohm B A, Bhat U G, Miller J M. Further studies of flavonoids in *Saxifraga* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 1984, 12(4): 367-368.
- [57] 党军, 陶燕铎, 王启兰, 等. 黑虎耳草中天然自由基清除剂的分离制备工艺及其应用: 中国, CN111171042B [P]. 2021-05-28.

[责任编辑 王文倩]