

红景天化学成分研究

刘 艳, 尧俊涵, 梅 瑀, 潘 娟, 管 伟, 李萌萌, 匡海学, 杨炳友*

黑龙江中医药大学, 教育部北药基础与应用研究重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040

摘要: 目的 研究景天科植物红景天 *Rhodiola crenulata* 干燥根的化学成分, 考察红景天中化学成分抗缺氧损伤作用。方法 综合运用硅胶、ODS 及 HPLC 等色谱方法进行系统的分离纯化, 利用 UV、IR、NMR、MS 等光谱、波谱学手段对分得的化学成分进行结构鉴定。采用 CCK-8 法评价化合物对 CoCl₂ 诱导 PC12 细胞的保护作用。结果 从红景天根 70%乙醇提取物中分离并鉴定了 37 个化合物, 包括苯丙素类 19 个, 分别为对羟基桂皮酸(1)、咖啡酸(2)、6,7-二甲氧基香豆素(3)、2-甲氧基-4-(2-丙烯基)苯基 β-D-吡喃葡萄糖苷(4)、1,2-di-O-β-D-glucopyranosyl-4-allylbenzene(5)、3,4,5-trihydroxy allylbenzene-3-O-β-D-glucopyranosyl-4-O-β-D-glucopyranoside(6)、刺五加苷 B(7)、松柏苷(8)、肉桂基-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(9)、1-feruloyloxy-2-methoxy cinnamic acid(10)、异落叶松脂素(11)、(7R,8S)-dehydrodiconiferyl alcohol 9-β-glucopyranoside(12)、(7S,8R)-脱氢双松柏醇-9'-β-D-葡萄糖苷(13)、(7R,8S)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 9'-O-β-D-glucopyranoside(14)、(7R,8R)-7,8-dihydro-9'-hydroxyl-3'-methoxyl-8-hydroxymethyl-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1'-benzofuranpropanol 9'-O-β-D-glucopyranoside(15)、(7S,8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 4-O-β-D-glucopyranoside(16)、hyuganoside IIIa(17)、3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[4-(3-hydroxy-1-(E)-propenyl)-2,6-dimethoxyphenoxy]propyl-β-D-glucopyranoside(18)、金石蚕苷(19); 苯乙烷类 6 个, 分别为酪醇(20)、苯乙醇-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(21)、icariside D₂(22)、p-hydroxyphenethyl-O-β-D-glucopyranoside(23)、对羟基-苯乙基-6'-O-没食子酰-β-葡萄糖苷(24)、苯乙醇-β-巢菜糖苷(25); 黄酮类 4 个, 分别为根皮素(26)、异槲皮苷(27)、山柰酚-7-O-葡萄糖苷(28)、表儿茶素-3-O-没食子酸酯(29); 其他类 8 个, 分别为 3-methyl-but-2-en-1-yl-β-D-glucopyranoside(30)、大花红天素(31)、taxilluside A(32)、trans-linalool-3,6-oxide-β-D-glucopyranoside(33)、xylogranatinin(34)、马钱苷(35)、(6Z)-4-(3-hydroxybutylidene)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexene-1-one-O-β-D-glucopyranoside(36)、blumenyl C-β-D-glucopyranoside(37)。在 20 μmol/L 时, 苯丙素类、苯乙烷类及黄酮类化合物均表现出明显的抗缺氧损伤作用。结论 化合物 7、10、17~19、35 为首次从景天科植物中分离得到, 化合物 4、6、26、28、32~34、36、37 为首次从景天属植物中分离得到。体外抗缺氧损伤活性实验表明, 在 20 μmol/L 时苯乙烷类化合物 20、23 对 CoCl₂ 损伤 PC 12 细胞保护作用最好, 细胞存活率较高。

关键词: 景天科; 红景天; 2-甲氧基-4-(2-丙烯基)苯基 β-D-吡喃葡萄糖苷; 刺五加苷 B; 山柰酚-7-O-葡萄糖苷; 马钱苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2024)09-2875-12

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.09.003

Chemical constituents of *Rhodiola crenulata*

LIU Yan, YAO Junhan, MEI Yu, PAN Juan, GUAN Wei, LI Mengmeng, KUANG Haixue, YANG Bingyou

Key Laboratory of Basic and Application Research of Beiyao, Ministry of Education, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the dried roots of *Rhodiola crenulata*, a plant of the Crassulaceae, and to investigate the anti-hypoxic damage effects of the chemical constituents from *R. crenulata*. **Methods** The chemical components were systematically isolated and purified using silica-gel, ODS, and HPLC chromatography methods. The structures of the isolated chemical components were identified by UV, IR, NMR, and MS. The protective effect of the isolated compounds on CoCl₂ induced PC 12 cells was evaluated using the CCK-8 method. **Results** A total of 37 compounds were isolated and identified from the 70% ethanol extract

收稿日期: 2023-12-04

基金项目: 黑龙江省重点研发计划项目(GA21D008); 黑龙江省“头雁”团队([2019]5号); 黑龙江省“双一流”学科协同创新成果建设项目(LJGXCG2022-096)

作者简介: 刘 艳(1987—), 博士, 教授, 主要研究方向为中药药效物质基础研究。E-mail: lifeliuyan@163.com

*通信作者: 杨炳友(1970—), 博士, 教授, 主要研究方向为中药药效物质基础研究。Tel: (0451)82193007 E-mail: ybywater@163.com

of roots of *R. crenulata*, including 19 phenylpropanoids, named *p*-hydroxycinnamic acid (1), caffeic acid (2), 6,7-dimethoxycoumarin (3), 2-methoxy-4-(2-propenyl)phenyl β -D-glucopyranoside (4), 1,2-di-*O*- β -D-glucopyranosyl-4-allylbenzene (5), 3,4,5-trihydroxy allylbenzene-3-*O*- β -D-glucopyranosyl-4-*O*- β -D-glucopyranoside (6), syringin (7), abietin (8), cinnamy-*O*- β -D-glucopyranoside (9), 1-feruloyloxy-2-methoxy cinnamic acid (10), isolariciresinol (11), (7*R*,8*S*)-dehydrodiconiferyl alcohol 9- β -glucopyranoside (12), (7*S*,8*R*)-dehydrodiconiferyl alcohol 9'- β -D-glucoside (13), (7*R*,8*S*)-dihydro-dehydrodiconiferyl alcohol 9'-*O*- β -D-glucopyranoside (14), (7*R*,8*R*)-7,8-dihydro-9'-hydroxyl-3'-methoxyl-8-hydroxymethyl-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1'-benzofuranpropanol 9'-*O*- β -D-glucopyranoside (15), (7*S*,8*R*)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 4-*O*- β -D-glucopyranoside (16), hyuganose IIIa (17), 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[4-(3-hydroxy-1-(*E*)-propenyl)-2,6-dimethoxyphenoxy] propyl- β -D-glucopyranoside (18), poliumoside (19); six phenylethanes, named tyrosol (20), phenethanol-*O*- β -D-glucopyranoside (21), icariside D₂ (22), *p*-hydroxyphenethyl-*O*- β -D-glucopyranoside (23), 4-hydroxy-phenylethyl-6'-*O*-galloyl- β -glucoside (24), phenethanol- β -cycloside (25); four flavonoids, named phloretin (26), isoquercetin (27), kaempferol-7-*O*- β -D-glucoside (28), epicatechin-3-*O*-gallate (29); and eight others, named 3-methyl-but-2-en-1-yl- β -D-glucopyranoside (30), crenulatin (31), taxilluside A (32), *trans*-linalool-3,6-oxide- β -D-glucopyranoside (33), xylogranatinin (34), loganin (35), (6*Z*)-4-(3-hydroxybutylidene)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexene-1-one-*O*- β -D-glucopyranoside (36), blumenyl C- β -D-glucopyranoside (37). At 20 μ mol/L, phenylpropanoids, phenylethanes, and flavonoids all showed significant anti-hypoxic damage effects. **Conclusion** Compounds 7, 10, 17—19 and 35 were isolated from the family Sedum for the first time, and compounds 4, 6, 26, 28, 32—34, 36 and 37 were isolated from the genus Sedum for the first time. *In vitro* anti-hypoxia injury activity experiments showed that phenylethane compounds 20 and 23 had the best protective effect on PC 12 cells damaged by CoCl₂ at 20 μ mol/L, and the cell survival rate was higher.

Key words: Crassulaceae; *Rhodiola crenulata* (Hook. f. et Thoms.) H. Ohba; 2-methoxy-4-(2-propenyl)phenyl β -D-glucopyranoside; syringin; kaempferol-7-*O*- β -D-glucoside; loganin

红景天为景天科植物大花红景天 *Rhodiola crenulata* (Hook. f. et Thoms.) H. Ohba 的干燥根和根茎。断面呈红色或紫红色，有时具裂隙。气芳香，味微苦涩、后甜^[1]。生于海拔 2 800~5 600 m 的山坡草地、灌丛中、石缝中，广泛分布在东北、新疆以及西藏等地区^[2]。作为一种传统的中药材，我国已有 2 000 多年的应用红景天的历史，自明代起，在《本草纲目》等古籍中具有记载。红景天中的化学成分种类丰富，主要包括黄酮类、苯乙烷类、苯丙素类、酚类、萜类、等成分，其中苯乙烷类是红景天中主要的活性成分。现代药理研究表明红景天具有抗炎、抗氧化、抗疲劳、抗缺氧、抗衰^[3]、抗癌、保肝护肝、减缓轻度阿尔兹海默症症状以及潜在治疗帕金森病、重度抑郁病症的药理活性^[4]。有研究表明红景天根部及茎中的主要活性提取物为红景天苷、没食子酸、酪醇及没食子酸乙酯，其中红景天苷、酪醇和没食子酸都有不同程度的促进缺氧心肌细胞活力的作用^[5]。本研究对红景天的成分进行研究，从红景天 70%乙醇提取物中分离并鉴定了 37 个化合物，包括 19 个苯丙素类：对羟基桂皮酸 (p-hydroxycinnamic acid, 1)、咖啡酸 (caffeic acid, 2)、6,7-二甲氧基香豆素 (6,7-dimethoxycoumarin, 3)、2-甲氧基-4-(2-丙烯基)苯基 β -D-吡喃葡萄糖苷 (2-methoxy-4-(2-propenyl)phenyl β -D-glucopyrano-

side, 4)、1,2-di-*O*- β -D-glucopyranosyl-4-allylbenzene (5)、3,4,5-trihydroxy allylbenzene-3-*O*- β -D-glucopyranosyl-4-*O*- β -D-glucopyranoside (6)、刺五加苷 B (syringin, 7)、松柏苷 (abietin, 8)、肉桂基-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (cinnamy-*O*- β -D-glucopyranoside, 9)、1-feruloyloxy-2-methoxy cinnamic acid (10)、异落叶松脂素 (isolariciresinol, 11)、(7*R*,8*S*)-dehydrodiconiferyl alcohol 9- β -glucopyranoside (12)、(7*S*,8*R*)-脱氢双松柏醇-9'- β -D-葡萄糖苷 [(7*S*,8*R*)-dehydrodiconiferyl alcohol 9'- β -D-glucoside, 13]、(7*R*,8*S*)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 9'-*O*- β -D-glucopyranoside (14)、(7*R*,8*R*)-7,8-dihydro-9'-hydroxyl-3'-methoxyl-8-hydroxymethyl-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1'-benzofuranpropanol 9'-*O*- β -D-glucopyranoside (15)、(7*S*,8*R*)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 4-*O*- β -D-glucopyranoside (16)、hyuganose IIIa (17)、3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[4-(3-hydroxy-1-(*E*)-propenyl)-2,6-dimethoxyphenoxy]propyl- β -D-glucopyranoside (18)、金石蚕苷 (poliumoside, 19)；苯乙烷类 6 个，分别为酪醇 (tyrosol, 20)、苯乙醇-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (phenethanol-*O*- β -D-glucopyranoside, 21)、icariside D₂ (22)、*p*-hydroxyphenethyl-*O*- β -D-glucopyranoside (23)、对羟基-苯乙基-6'-*O*-没食子酰- β -葡萄糖苷 (4-

hydroxy-phenylethyl-6'-*O*-galloyl- β -glucoside, **24**)、苯乙醇- β -巢菜糖苷 (phenethanol- β -cycloside, **25**)；黄酮类 4 个，分别为根皮素 (phloretin, **26**)、异槲皮苷 (isoquercetin, **27**)、山柰酚-7-*O*-葡萄糖苷 (kaempferol-7-*O*- β -D-glucoside, **28**)、表儿茶素-3-*O*-没食子酸酯 (epicatechin-3-*O*-gallate, **29**)；其他类 8 个，分别为 3-methyl-but-2-en-1-yl- β -D-glucopyranoside (**30**)、大花红天素 (crenulatol, **31**)、taxilluside A (**32**)、*trans*-linalool-3,6-oxide- β -D-glucopyranoside (**33**)、xylogranatinin (**34**)、马钱苷 (loganin, **35**)、(6*Z*)-4-(3-hydroxybutylidene)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexene-1-one-*O*- β -D-glucopyranoside (**36**)、blumenyl-*C*- β -D-glucopyranoside (**37**)。化合物 **1**~**19** 为苯丙素类化合物，化合物 **20**~**25** 为苯乙烷类化合物，化合物 **26**~**29** 为黄酮类化合物，化合物 **30**~**37** 为其他类化合物，其中 **7**、**10**、**17**~**19**、**35** 为首次从景天科植物中分离得到，化合物 **4**、**6**、**26**、**28**、**32**~**34**、**36**、**37** 为首次从景天属中分离得到。采用 CoCl₂ 对 PC 12 细胞诱导低氧损伤为模型，研究红景天对 PC 12 细胞的保护作用。结果表明，不同浓度 (0.625~20 μ mol/L) 苯丙素类、苯乙烷类、黄酮类化合物均能保护 CoCl₂ 损伤的 PC 12 细胞，且当浓度为 20 μ mol/L 时，苯乙烷类化合物对 CoCl₂ 损伤的 PC 12 细胞保护作用最显著。苯乙烷类化合物 **20**、**23** 表现出对 CoCl₂ 损伤 PC 12 细胞的保护作用最显著，其细胞存活率分别为 (69.63 $\pm$ 0.71)% 和 (65.36 $\pm$ 0.44)%。该研究对红景天中的化学成分进行了系统的化学成分研究，为阐明红景天的药效成分奠定了实验基础，为充分开发和利用红景天的资源提供了理论依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Bruker-400 超导核磁共振光谱仪 (Bruker 公司)，Waters2695-2996 分析型 HPLC (Waters 公司)，LC-20AR 制备型 HPLC (日本岛津公司)，Thermo Orbitrap Fusion Lumos Tribrid 质谱仪 (Thermo 公司)，BT 25S 型电子分析天平 (德国 Sartorius 公司)，ELx 800 酶标仪 (美国 BioTek 公司)，GI54DS 型高校专用高压灭菌器 (厦门致微仪器有限公司)，150i 型二氧化碳培养箱 (美国 Thermo 公司)，TDL-4 型低速离心机 (上海安亭科学仪器厂)，Vert-A1 型荧光倒置显微镜 (德国 Carl Zeiss 公司)，WT-1ND 型超净台 (北京王堂蓝翼科技有限公司)。

1.2 材料

分析型色谱柱 (150 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m, Waters 公司 SunFire)，半制备型色谱柱 (250 mm $\times$ 10 mm, 4 μ m, YMC 公司)，制备型色谱柱 (250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m, 岛津公司)，大孔树脂 sp-825 (三菱公司)，硅胶 80~100、200~300 目 (青岛海洋化工厂)，柱色谱用 ODS (ODS-A-HG, 50 μ m, YMC 公司)，薄层色谱硅胶板 (Silicagel60 F₂₅₄, Merck 公司)，薄层色谱反相板 (Rp-18, Merck 公司)，柱色谱用化学试剂 (分析纯，天津试剂一厂)，色谱级甲醇 (Merck 公司)，氘代甲醇 (美国剑桥 CIL 公司)，CCK-8 (上海恒斐生物科技有限公司)，奥美拉唑 (天津天药药业股份有限公司)，1640 (美国 Corning 公司)，DMSO (Vetec)，96 孔板 (美国 Corning 公司)，10 000 U/mL 青霉素/链霉素 (美国 Corning 公司)，PC12 细胞 (武汉普诺赛公司)，胎牛血清 (Thermo Fisher Scientific)，无水乙醇 (天津富宇精细化工有限公司)，胰蛋白酶细胞消化液 (LEAGENE)。

红景天在 2021 年 8 月采收于黑龙江大兴安岭，经黑龙江中医药大学药学院药用植物教研室樊锐锋副教授鉴定为景天科植物红景天 *R. crenulate* (Hook. f. et Thoms.) H. Ohba 的地上部分。原植物标本 (20210827) 保存在黑龙江中医药大学中药化学实验室。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥的红景天药材 (30 kg)，用 8 倍量 70% 的乙醇回流提取 3 次，每次时间为 2 h。合并提取液，减压浓缩，回收溶剂获得红景天提取物浸膏 6.5 kg，出膏率为 21.7%，浸膏 (2.0 kg) 经 sp-825 大孔树脂柱色谱，得到水洗脱组分 (600.5 g)、40%乙醇洗脱组分 (325.0 g) 和 95%乙醇洗脱组分 (310.2 g)。

40%乙醇洗脱组分 (325.0 g) 通过硅胶作柱色谱 (200~300 目，二氯甲烷-甲醇 100:0 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱，洗脱液经薄层硅胶板 (TLC) 检测合并斑点相同部分，最终得到 9 个组分 (Fr. A~I)。

Fr. E 经 ODS 柱色谱分离，得组分 Fr. E1~E8，取其中的 Fr. E7 组分经制备型高效液相 (甲醇-水 14:86) 分离得化合物 **7** (3.0 mg, t_R =22.0 min)、**9** (6.0 mg, t_R =37.0 min)、**14** (5.4 mg, t_R =50.0 min)、**15** (2.7 mg, t_R =26.0 min)、**26** (4.5 mg, t_R =31.0 min)。

Fr. C 经 ODS 柱色谱分离，得组分 Fr. C1~C16，其中 Fr. C7 经制备型高效液相 (甲醇-水 34:

66) 分离得化合物 **19** (3.4 mg, $t_R=24.0$ min)。

Fr. H 经 ODS 柱色谱分离, 得组分 Fr. H1~H35, 组分 Fr. H5 经制备型高效液相 (甲醇-水 30:70) 分离得化合物 **27** (6.6 mg, $t_R=23.0$ min)、**33** (3.8 mg, $t_R=41.0$ min)、**29** (5.9 mg, $t_R=34.0$ min)、Fr. H11 经过制备液相 (甲醇-水 51:49) 分离得化合物 **1** (4.5 mg, $t_R=21.0$ min)、**8** (2.9 mg, $t_R=35.0$ min)、**13** (3.6 mg, $t_R=30.0$ min)。

Fr. G 经 ODS 柱色谱分离, 得组分 Fr. G1~G25, 组分 Fr. G9 经制备液相 (甲醇-水 41:59) 得到化合物 **32** (5.2 mg, $t_R=39.0$ min), 组分 Fr. G14 经制备液相 (甲醇-水 32:68) 得化合物 **21** (3.3 mg, $t_R=21.0$ min)、**23** (2.1 mg, $t_R=24.0$ min)、**24** (9.7 mg, $t_R=35.0$ min)、**28** (2.6 mg, $t_R=35.0$ min), 组分 Fr. G4 经制备液相 (甲醇-水 42:58) 得化合物 **16** (3.3 mg, $t_R=50.0$ min)、**17** (5.3 mg, $t_R=41.0$ min), 组分 Fr. G8 经制备液相 (甲醇-水 43:57) 得化合物 **5** (4.4 mg, $t_R=27.0$ min), 组分 Fr. G6 经制备型高效液相 (甲醇-水 46:54) 分离得化合物 **4** (5.4 mg, $t_R=25.0$ min)、**10** (4.6 mg, $t_R=39.0$ min), 组分 Fr. G21 经制备型液相 (甲醇-水 49:51) 分离得化合物 **20** (3.5 mg, $t_R=29.0$ min)、**37** (4.4 mg, $t_R=26.0$ min)。

Fr. I 经 ODS 柱色谱分离, 得组分 Fr. I1~I32, 组分 Fr. I4 经制备型液相 (甲醇-水 41:69) 分离得化合物 **30** (3.7 mg, $t_R=23.0$ min), 组分 Fr. I8 经制备型液相 (甲醇-水 40:60) 得化合物 **18** (3.3 mg, $t_R=22.0$ min)、**35** (3.7 mg, $t_R=33.0$ min), 组分 Fr. I7 经制备型液相得到化合物 **11** (2.5 mg, $t_R=33.0$ min)、**31** (4.3 mg, $t_R=36.0$ min)、**36** (3.4 mg, $t_R=36.0$ min), 组分 Fr. I12 经制备型液相 (甲醇-水 44:56) 分离得化合物 **6** (4.5 mg, $t_R=31.0$ min)。

Fr. B1 经制备型液相 (甲醇-水 23:77) 分离得化合物 **2** (3.6 mg, $t_R=23.0$ min), 组分 Fr. B3 经制备型液相 (甲醇-水 59:41) 分离得化合物 **12** (6.9 mg, $t_R=45.0$ min)、**34** (2.3 mg, $t_R=35.0$ min), 组分 Fr. B11 经制备型高效液相 (甲醇-水 44:56) 分离得化合物 **3** (3.3 mg, $t_R=30.0$ min)。

2.2 抗缺氧损伤活性筛选

通过采用 CoCl_2 对 PC12 细胞诱导低氧损伤为模型, 研究红景天对 PC12 细胞的保护作用。利用 1 mL 含 1% DMSO 超声涡旋一定质量的化合物 **1**~**37** 单体粉末, 制成 2.0 mmol/mL 的母液, 母液过

0.22 $\mu\text{mol/L}$ 滤膜滤过除菌, 保存至 -20°C 中, 使用时将其常温融化, 吸取一定量体积的母液加入 RPMI 1640 完全培养基分别稀释至 0.625、1.25、2.5、5、10、20 $\mu\text{mol/L}$ 达到工作浓度。将细胞分为 RPMI 1640 完全培养基 (对照组)、 CoCl_2 200 $\mu\text{mol/L}$ (模型组)、 CoCl_2 200 $\mu\text{mol/L}$ +NAC (阳性对照组, 应在 CoCl_2 处理之前加入 NAC 处理 60 min^[6])、 CoCl_2 200 $\mu\text{mol/L}$ +各浓度化合物 (给药组)、RPMI 1640 基础培养基 (空白组)。除空白组外, 其余各组中均接种 100 μL 对数生长期细胞 (密度为 $1 \times 10^4/\text{mL}$), 并在 37°C 、5% CO_2 条件下培养至细胞贴壁。给药组为将不同浓度 (0.625、1.25、2.5、5、10、20 $\mu\text{mol/L}$) 的化合物加入模型培养基 1 h 后, 加入 200 $\mu\text{mol/L}$ CoCl_2 于 37°C 、5% CO_2 条件下培养 22 h。培养结束后, 加入 10 μL CCK-8 继续培养 2 h。用酶标仪在 450 nm 下检测各孔吸光度 (A) 值, 并计算给药组细胞与对照组细胞活力的比值 (均减去空白组) 重复 3 次实验。根据公式计算其细胞存活率。选出具有较好体外抗缺氧损伤活性的化合物。

$$\text{细胞存活率} = (A_p - A_0) / (A_c - A_0)$$

A_p 为实验组吸光度值, A_c 为对照组吸光度值, A_0 为空白组吸光度值。

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 163.053 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.62 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 7.45 (2H, m, H-2, 6), 6.82 (2H, m, H-3, 5), 6.29 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 171.1 (C-9), 161.0 (C-4), 146.7 (C-7), 131.1 (C-2), 131.1 (C-6), 127.2 (C-1), 116.8 (C-3), 116.8 (C-5), 115.6 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为对羟基桂皮酸。

化合物 **2**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 179.035 2 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.55 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-7), 7.05 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, $J=8.2, 2.0$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 6.24 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 171.1 (C-9), 149.4 (C-4), 147.0 (C-7), 146.8 (C-3), 127.8 (C-1), 122.8 (C-6), 116.5 (C-5), 115.6 (C-8), 115.1 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为咖啡酸。

化合物 **3**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 207.065 7 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{11}H_{10}O_4$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.62 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 6.85 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-5), 6.28 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.95 (3H, s, 6-OCH₃), 3.92 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 161.6 (C-2), 153.0 (C-7), 150.2 (C-9), 146.5 (C-6), 143.4 (C-4), 113.7 (C-3), 111.6 (C-10), 108.1 (C-5), 100.2 (C-8), 56.5 (6-OCH₃), 56.5 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 6,7-二甲氧基香豆素。

化合物 **4**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 327.143 3 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{22}O_7$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.07 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.81 (1H, s, H-2), 6.71 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 5.94 (m, H-8), 5.04 (1H, dd, $J = 17.0, 2.2$ Hz, H-9), 4.84 (3H, s, H-1'), 3.83 (3H, s, -OCH₃), 3.32 (2H, d, $J = 6.7$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 150.8 (C-2), 146.3 (C-1), 139.0 (C-8), 136.4 (C-4), 122.1 (C-5), 118.2 (C-6), 115.8 (C-9), 114.1 (C-3), 103.0 (C-1'), 78.2 (C-3'), 77.8 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.5 (C-6'), 56.7 (-OCH₃), 40.7 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为 2-甲氧基-4-(2-丙烯基)苯基 β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 475.180 1 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{30}O_{12}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.15 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 7.08 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-2), 6.83 (1H, dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, H-6), 5.93 (1H, m, H-8), 5.03 (1H, m, H-9), 4.82 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.80 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.33 (2H, m, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.2 (C-3), 147.5 (C-4), 138.8 (C-8), 137.4 (C-1), 124.8 (C-6), 120.9 (C-5), 120.9 (C-2), 116.0 (C-9), 104.3 (C-1'), 104.2 (C-1''), 78.2 (C-5'), 78.2 (C-5''), 77.8 (C-3'), 77.8 (C-3''), 75.1 (C-2'), 75.1 (C-2''), 71.3 (C-4'), 71.3 (C-4''), 62.4 (C-6'), 62.4 (C-6''), 40.6 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为 1,2-di- O - β -D-glucopyranosyl-4-allylbenzene。

化合物 **6**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 491.175 5 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{30}O_{13}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.66 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.44 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.91 (1H, m, H-8), 5.06 (1H, dd, $J = 10.2, 1.8$ Hz, H-9), 5.03 (1H, brd, $J = 10.2$ Hz, H-9), 4.81 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc1-H-1), 4.76 (1H,

d, $J = 7.2$ Hz, Glc2-H-1); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 151.9 (C-3), 151.7 (C-5), 138.5 (C-8), 38.1 (C-1), 134.4 (C-4), 116.2 (C-9), 112.2 (C-6), 110.2 (C-2), 106.6 (C-1'), 103.5 (C-1'), 78.2 (C-3'), 78.2 (C-5'), 78.2 (C-5''), 75.3 (C-2'), 75.3 (C-2''), 71.3 (C-4'), 71.3 (C-4''), 62.4 (C-6'), 62.4 (C-6''), 41.0 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 3,4,5-trihydroxy allylbenzene-3- O - β -D-glucopyranosyl-4- O - β -D-glucopyranoside。

化合物 **7**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 373.194 0 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{17}H_{24}O_9$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.55 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.33 (1H, dt, $J = 15.8, 5.6$ Hz, H-8), 4.88 (1H, o, H-1'), 4.21 (2H, dd, $J = 5.6, 1.3$ Hz, H-9), 3.86 $\times$ 2 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 154.4 (C-6), 154.4 (C-2), 135.9 (C-7), 135.3 (C-1), 131.3 (C-4), 130.0 (C-8), 105.5 (C-3), 105.4 (C-5), 105.4 (C-1'), 78.4 (C-5'), 77.8 (C-3'), 75.8 (C-2'), 71.4 (C-4'), 63.6 (C-9), 62.6 (C-6'), 57.0 (C-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为刺五加苷 B。

化合物 **8**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 343.139 1 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{16}H_{22}O_8$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.10 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 7.06 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J = 8.3, 1.9$ Hz, H-6), 6.54 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.27 (1H, dt, $J = 15.8, 5.7$ Hz, H-8), 4.88 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.20 (2H, dd, $J = 5.8, 1.4$ Hz, H-9), 3.87 (3H, s, H-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 151.0 (C-3), 147.8 (C-4), 133.8 (C-1), 131.4 (C-7), 129.0 (C-8), 120.8 (C-6), 118.1 (C-5), 111.5 (C-2), 102.9 (C-1'), 78.3 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.0 (C-2'), 71.5 (C-4'), 63.8 (C-9), 62.6 (C-6'), 56.8 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为松柏苷。

化合物 **9**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 297.133 5 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{20}O_6$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.41 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-2,6), 7.29 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-3,5), 7.21 (2H, m, H-9), 6.68 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-4), 6.36 (1H, dt, $J = 16.0, 5.9$ Hz, H-8), 4.52 (1H, ddd, $J = 12.8, 5.6, 1.2$ Hz, H-7), 4.36 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.32 (1H, ddd, $J = 13.2, 6.4, 1.1$ Hz, H-2'), 3.88 (1H, dd, $J = 11.9, 2.3$ Hz, H-5'), 3.67 (1H, dd, $J = 11.9, 5.5$ Hz, H-4'), 3.28 (2H, m, H-6'), 3.22 (1H, m, H-3'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD)

δ : 138.2 (C-1), 133.8 (C-7), 129.6 $\times$ 2 (C-3, 5), 128.7 $\times$ 2 (C-2, 6), 127.5 (C-4), 126.6 (C-8), 103.3 (C-1'), 78.1 $\times$ 2 (C-3', 5'), 75.1 (C-2'), 71.6 (C-4'), 70.8 (C-9), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为肉桂基-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 369.098 1 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{20}H_{18}O_7$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.57 (2H, d, J = 15.7 Hz, H-7, 7'), 7.20 $\times$ 2 (2H, s, H-3, 3'), 7.10 $\times$ 2 (2H, d, J = 7.9 Hz, H-5, 5'), 6.82 $\times$ 2 (2H, d, J = 7.9 Hz, H-6, 6'), 6.62 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-8, 8'), 3.90 (6H, s, H-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 184.8 $\times$ 2 (C-9, 9'), 150.5 $\times$ 2 (C-1, 1'), 149.4 $\times$ 2 (C-2, 2'), 142.2 $\times$ 2 (C-7, 7'), 128.6 $\times$ 2 (C-4, 4'), 124.1 $\times$ 2 (C-5, 5'), 122.2 $\times$ 2 (C-8, 8'), 116.6 $\times$ 2 (C-6, 6'), 111.7 $\times$ 2 (C-3, 3'), 56.5 $\times$ 2 (2, 2'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为 1-feruloyloxy-2-methoxy cinnamic acid。

化合物 **11**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 361.165 1 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{24}O_6$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.74 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-5), 6.67 (1H, s, H-2), 6.67 (1H, s, H-2'), 6.60 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 6.19 (1H, s, H-6'), 3.78 (3H, s, -OCH₃), 3.76 (3H, s, -OCH₃), 3.70 (1H, m, H-9), 3.67 (2H, m, H-9'), 3.39 (1H, m, H-9); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.0 (C-3), 147.2 (C-3'), 145.9 (C-4'), 145.2 (C-4), 138.6 (C-6'), 134.1 (C-1), 129.0 (C-1'), 123.2 (C-6), 117.3 (C-5'), 116.0 (C-5), 113.7 (C-2), 112.3 (C-2'), 65.9 (C-9'), 62.2 (C-9), 56.4 (-OCH₃), 48.0 (C-7), 48.0 (C-8), 40.0 (C-8'), 33.6 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为异落叶松脂素。

化合物 **12**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 523.217 9 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{26}H_{34}O_{11}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.01 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 6.89 (1H, dd, J = 8.1, 1.9 Hz, H-6), 6.79 (1H, s, H-6'), 6.78 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.74 (1H, s, H-2'), 5.61 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-7), 4.37 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.58 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-9'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 147.6 (C-3), 146.1 (C-4), 146.0 (C-4'), 143.8 (C-3'), 135.5 (C-1'), 133.4 (C-1), 128.3 (C-5'), 118.3 (C-6), 116.8 (C-6'), 114.7 (C-5), 112.8 (C-2'), 109.3 (C-2),

103.2 (C-1'), 87.6 (C-7), 76.9 (C-5'), 76.7 (C-3'), 73.8 (C-2'), 71.0 (C-9), 70.3 (C-4'), 61.4 (C-6'), 60.8 (C-9'), 55.4 (3'-OCH₃), 55.0 (3-OCH₃), 51.9 (C-8), 34.4 (C-8'), 31.5 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为 (7*R*,8*S*)-dehydrodiconiferyl alcohol-9- β -glucopyranoside。

化合物 **13**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 521.202 2 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{26}H_{32}O_{11}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.99 (1H, s, H-6'), 6.96 (1H, brs, H-2), 6.96 (1H, brs, H-2'), 6.81 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.62 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7'), 6.24 (1H, d, J = 15.8, 6.1 Hz, H-8'), 5.54 (1H, d, J = 6.3 Hz, H-7), 4.51 (2H, dd, J = 12.5, 5.8 Hz, H-9'a), 4.31 (2H, dd, J = 12.4, 6.8 Hz, H-9'b), 4.39 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.3 (C-4'), 149.0 (C-3), 147.5 (C-4), 145.4 (C-3'), 134.4 (C-1), 134.2 (C-7'), 132.2 (C-1'), 130.3 (C-5'), 124.2 (C-8'), 119.7 (C-6), 116.6 (C-6'), 116.2 (C-5), 112.1 (C-2'), 110.5 (C-2), 103.1 (C-1'), 89.3 (C-7), 78.0 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.6 (C-4'), 71.0 (C-9'), 64.8 (C-9), 62.8 (C-6'), 56.7 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 55.0 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为 (7*S*,8*R*)-脱氢双松柏醇-9'- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 523.217 3 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{26}H_{34}O_{11}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.95 (1H, s, H-2), 6.83 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-5), 6.77 (1H, s, H-2'), 6.75 (1H, s, H-6'), 5.54 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-7), 4.25 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.93 (1H, dt, J = 9.7, 6.3 Hz, H-9'), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.84 (1H, m, H-9), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 3.76 (1H, dt, J = 10.7, 7.1 Hz, H-9'), 3.55 (1H, m, H-9'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.0 (C-3), 147.5 (C-4), 147.5 (C-4'), 145.2 (C-3'), 136.9 (C-1'), 134.9 (C-1), 130.0 (C-5'), 119.7 (C-6), 118.1 (C-6'), 116.1 (C-5), 114.3 (C-2'), 110.6 (C-2), 104.5 (C-1'), 89.0 (C-7), 78.2 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.2 (C-2'), 71.7 (C-4'), 69.9 (C-9'), 65.0 (C-9), 62.8 (C-6'), 56.8 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 55.5 (C-8), 33.0 (C-7'), 32.9 (C-8')。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为 (7*R*,8*S*)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol-9'-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 **15**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 509.202 1 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{26}H_{34}O_{11}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.95 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.83 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6), 6.77 (1H, s, H-6'), 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.75 (1H, s, H-2'), 5.49 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-7), 4.25 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.93 (1H, m, H-9'b), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.84 (1H, m, H-9a), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 3.76 (1H, m, H-9b), 3.53 (1H, m, H-9'a); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.1 (C-3), 147.5 (C-4), 147.5 (C-4'), 145.2 (C-3'), 136.8 (C-1'), 134.8 (C-1), 129.9 (C-5'), 119.7 (C-6), 118.1 (C-6'), 116.1 (C-5), 114.2 (C-2'), 110.6 (C-2), 104.5 (C-1'), 89.0 (C-7), 78.2 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.2 (C-2'), 71.7 (C-4'), 69.9 (C-9'), 65.0 (C-9), 62.8 (C-6'), 56.8 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 55.4 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为 (7*R*,8*R*)-7,8-dihydro-9'-hydroxyl-3'-methoxyl-8-hydroxy-methyl-7-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1'-benzofuran-propanol 9'-*O*- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 **16**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 523.217 4 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{26}H_{34}O_{11}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.14 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.03 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, $J = 8.4, 1.4$ Hz, H-6), 6.72 $\times 2$ (2H, d, $J = 10.5$ Hz, H-2', 6'), 5.55 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-7), 4.88 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 3.88 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃), 3.57 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-9'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 151.0 (C-3), 147.6 (C-4), 147.5 (C-4'), 145.3 (C-3'), 138.4 (C-1), 137.1 (C-1'), 129.6 (C-5'), 119.4 (C-6), 118.1 (C-5), 118.0 (C-2'), 114.2 (C-6'), 111.2 (C-2), 102.8 (C-1'), 88.5 (C-7), 78.2 (C-3'), 77.9 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.4 (C-4'), 65.1 (C-9), 62.5 (C-6'), 62.3 (C-9'), 56.7 (3', 3-OCH₃), 55.7 (C-8), 35.8 (C-8'), 32.9 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **16** 为 (7*S*,8*R*)-dihydrodehydrodi coniferyl alcohol 4-*O*- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 **17**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 539.211 7 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{26}H_{34}O_{12}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.08 (1H, s, H-2'), 7.03 (1H, s, H-2), 6.92 (1H, brd, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.86 (1H, dd, $J = 8.4, 1.0$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.70 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.61 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.27 (1H, dt, $J = 15.8, 6.1$ Hz, H-8'), 4.36 (1H, d,

$J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 151.7 (C-3'), 149.4 (C-4'), 148.8 (C-3), 147.2 (C-4), 133.8 (C-7'), 133.6 (C-1), 132.9 (C-1'), 125.3 (C-8'), 121.0 (C-6'), 120.7 (C-6), 118.7 (C-5'), 115.8 (C-5), 111.7 (C-2), 111.3 (C-2'), 103.3 (C-1'), 87.0 (C-8), 78.1 (C-5'), 78.0 (C-3'), 75.1 (C-2'), 74.0 (C-7), 71.7 (C-4'), 70.9 (C-9'), 62.8 (C-6'), 61.9 (C-9), 56.6 (3'-OCH₃), 56.3 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **17** 为 hyuganoside IIIa。

化合物 **18**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 569.223 5 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{27}H_{36}O_{13}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.11 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, H-6), 6.79 $\times 2$ (2H, s, H-3', 5'), 6.78 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.58 (1H, m, H-7'), 6.36 (1H, dt, $J = 15.8, 5.6$ Hz, H-8'), 4.61 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 3.90 (6H, s, 2', 6'-OCH₃), 3.88 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 154.5 (C-2', 6'), 148.5 (C-3), 147.2 (C-4) 136.1 (C-1'), 135.0 (C-4'), 131.8 (C-1), 131.8 (C-7'), 130.0 (C-8'), 121.3 (C-6), 115.6 (C-5), 112.6 (C-2), 105.2 (C-1'), 104.9 (C-3', 5'), 87.0 (C-8), 82.2 (C-7), 78.0 (C-3'), 77.8 (C-5'), 75.6 (C-2'), 71.4 (C-4'), 63.5 (C-9'), 62.5 (C-9), 61.2 (C-6'), 56.7 (-OCH₃ $\times 2$), 56.4 (C-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **18** 为 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[4-(3-hydroxy-1-(*E*)-propenyl)-2,6-dimethoxyphenoxy] propyl- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 **19**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 521.201 6 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{26}H_{32}O_{11}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.60 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.06 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.96 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.69 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-2'), 6.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.57 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.28 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 5.19 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-1'''), 4.63 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-1'''), 4.37 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 3.98 (1H, m, H-8'a), 3.74 (1H, m, H-8'b), 2.79 (2H, m, H-7'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 168.0 (C-9), 149.8 (C-4), 148.0 (C-7), 146.8 (C-3), 146.1 (C-4'), 144.7 (C-3'), 131.4 (C-1'), 127.6 (C-1), 123.2 (C-6), 121.3 (C-6'), 117.1 (C-2'), 116.5 (C-5), 116.3 (C-5'), 115.2 (C-2), 114.7 (C-8), 104.3 (C-1'), 103.0 (C-1'''), 102.3 (C-1''),

81.6 (C-3''), 76.2 (C-2''), 74.7 (C-5''), 73.9 (C-4'''), 73.8 (C-4'''), 72.4 (C-2'''), 72.3 (C-8'), 72.3 (C-2''), 72.0 (C-3'''), 72.0 (C-3'''), 70.4 (C-4'), 70.4 (C-5'''), 69.9 (C-5'''), 67.5 (C-6''), 36.7 (C-7'), 18.4 (C-6'''), 18.0 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **19** 为金石蚕苷。

化合物 **20**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 137.075 1 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_8H_{10}O_2$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.02 (2H, d, $J=8.2$ Hz, H-4, 8), 6.70 (2H, d, $J=8.2$ Hz, H-5, 7), 3.68 (2H, t, $J=7.3$ Hz, H-1), 2.71 (2H, t, $J=7.3$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 156.7 (C-6), 130.9 (C-3), 130.9 (C-4), 130.9 (C-8), 116.1 (C-5), 116.1 (C-7), 64.6 (C-1), 39.4 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **20** 为酪醇。

化合物 **21**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 285.133 9 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{14}H_{20}O_6$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.25 (4H, m, H-2, 3, 5, 6), 7.17 (1H, m, H-4), 4.36 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H-1'), 4.11 (1H, m, H-8), 3.76 (1H, m, H-2'), 2.95 (2H, m, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 139.6 (C-1), 129.8 (C-3, 5), 129.1 (C-2, 6), 127.0 (C-4), 103.9 (C-1'), 77.6 (C-3'), 77.4 (C-5'), 74.6 (C-2'), 71.5 (C-4'), 71.2 (C-8), 62.4 (C-6'), 36.9 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **21** 为苯乙醇- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **22**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 301.127 7 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{14}H_{20}O_7$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.02 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2, 6), 6.70 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3, 5), 3.61 (2H, t, $J=7.1$ Hz, H-8), 2.67 (2H, t, $J=7.1$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 157.6 (C-4), 134.2 (C-1), 130.8 (C-2), 130.8 (C-6), 117.8 (C-3), 117.8 (C-5), 102.5 (C-1'), 78.0 (C-3'), 78.0 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.4 (C-4'), 64.3 (C-8), 62.5 (C-6'), 39.4 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定化合物 **22** 为 Icariside D₂。

化合物 **23**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 301.128 2 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{14}H_{20}O_7$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.08 $\times$ 2 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H-2, 6), 6.71 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H-3, 5), 4.31 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 156.8 (C-4), 130.9 (C-2), 130.9 (C-6), 130.7 (C-1), 116.1 (C-3), 116.1 (C-5), 104.4 (C-1'), 78.1 (C-5'), 77.9 (C-3'), 75.1 (C-2'), 72.1 (C-8), 71.6 (C-4'), 62.7 (C-6'), 36.4

(C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[29], 故鉴定化合物 **23** 为 p -hydroxyphenethyl- O - β -D-glucopyranoside。

化合物 **24**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 453.138 4 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{24}O_{11}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.09 (2H, s, Glc-H-2''), 6.96 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2, 6), 6.64 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3, 5), 3.91, 3.69 (2H, m, H-8), 2.78 (2H, m, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 168.4 (C-7'), 156.6 (C-1), 146.5 (C-2''), 146.5 (C-6''), 139.8 (C-1'), 130.9 (C-4), 130.6 (C-3), 130.6 (C-5), 121.4 (C-4''), 116.1 (C-2), 116.1 (C-6), 110.2 (C-3''), 110.2 (C-5''), 104.4 (C-1'), 77.9 (C-3'), 75.4 (C-5'), 75.0 (C-2'), 72.2 (C-8), 71.7 (C-4'), 64.7 (C-6'), 36.4 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[30], 故鉴定化合物 **24** 为对羟基-苯乙基-6'- O -没食子酰- β -葡萄糖苷。

化合物 **25**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 417.175 5 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{19}H_{28}O_{10}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.26 (4H, d, $J=3.2$ Hz, H-2, 3, 5, 6), 7.17 (1H, d, $J=3.5$ Hz, H-4), 4.30 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1', 1''), 3.85 (2H, d, $J=12.3$ Hz, H-8), 2.93 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 140.1 (C-1), 130.0 (C-3), 130.0 (C-5), 129.4 (C-2), 129.4 (C-6), 127.2 (C-4), 105.1 (C-1'), 104.4 (C-1''), 77.9 (C-3'), 76.9 (C-5'), 75.0 (C-2'), 74.2 (C-3''), 72.4 (C-2''), 71.8 (C-8), 71.6 (C-4'), 69.5 (C-6'), 69.4 (C-4''), 66.7 (C-5''), 37.2 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[31], 故鉴定化合物 **25** 为苯乙醇- β -巢菜糖苷。

化合物 **26**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 275.090 9 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{14}O_5$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.04 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2, 6), 6.73 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 5), 5.85 (2H, s, H-3', 5'), 3.26 (2H, t, $J=1.3$ Hz, H- α), 2.84 (2H, t, $J=8.1$ Hz, H- β); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 206.4 (C=O), 166.1 (C-4'), 165.8 $\times$ 3 (C-2', 6'), 156.5 (C-4), 134.0 (C-1), 130.3 $\times$ 2 (C-2, 6), 116.1 $\times$ 2 (C-3, 5), 105.3 (C-1'), 95.8 $\times$ 2 (C-3', 5'), 47.3 (C- α), 31.5 (C- β)。以上数据与文献报道基本一致^[32], 故鉴定化合物 **26** 为根皮素。

化合物 **27**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 465.103 8 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.71 (1H, s, H-2'), 7.59 (1H, dd, $J=8.3, 1.1$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-6); ^{13}C -NMR (150

MHz, CD₃OD) δ : 179.5 (C-4), 166.2 (C-7), 163.1 (C-5), 159.0 (C-9), 158.5 (C-2), 149.9 (C-4'), 145.9 (C-3'), 135.6 (C-3), 123.2 (C-6'), 123.1 (C-1'), 117.6 (C-5'), 116.0 (C-2'), 105.7 (C-10), 104.3 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 78.4 (C-5''), 78.1 (C-3''), 75.7 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.6 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[33], 故鉴定化合物 **27** 为异槲皮苷。

化合物 **28**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 449.108 3 [M+H]⁺, 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.14 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-8), 6.48 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-6), 5.08 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 177.5 (C-4), 164.5 (C-7), 162.2 (C-5), 160.8 (C-4'), 157.7 (C-9), 148.8 (C-2), 137.5 (C-3), 130.9 (C-2'), 130.9 (C-6'), 123.5 (C-1'), 116.3 (C-3'), 116.3 (C-5'), 106.3 (C-10), 101.6 (C-1''), 100.2 (C-6), 95.6 (C-8), 78.4 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.8 (C-2''), 71.3 (C-4''), 62.5 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[34], 故鉴定化合物 **28** 为山奈酚-7-*O*-葡萄糖苷。

化合物 **29**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 443.097 0 [M+H]⁺, 分子式为 C₂₂H₁₈O₁₀; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.96 (1H, d, J = 11.3 Hz, H-2'), 6.95 (2H, s, H-2'', 6''), 6.80 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6'), 6.70 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 5.96 (2H, s, H-6, 8), 5.51 (1H, s, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 167.6 (C-7''), 157.8 (C-7), 157.2 (C-5, 9), 146.3 (C-3''), 146.3 (C-5''), 146.0 (C-4'), 145.9 (C-3'), 139.8 (C-4''), 131.4 (C-1'), 121.4 (C-1''), 119.4 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.1 (C-2'), 110.2 (C-2'', 6''), 99.4 (C-10), 96.6 (C-8), 95.9 (C-6), 78.6 (C-2), 70.0 (C-3), 26.8 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[35], 故鉴定化合物 **29** 为表儿茶素-3-*O*-没食子酸酯。

化合物 **30**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 249.133 0 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₁H₂₀O₆; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.37 (1H, m, H-2), 4.32 (1H, dd, J = 6.4, 11.8 Hz, H-1a), 4.27 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 4.22 (1H, dd, J = 6.4, 11.8 Hz, H-1b), 1.75 (3H, s, H-4), 1.69 (3H, s, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 138.5 (C-3), 121.7 (C-2), 102.7 (C-1'), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.0 (C-2'), 71.6 (C-4'), 66.3 (C-1), 62.7 (C-6'), 25.9 (C-4), 18.0 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[36], 故鉴定化合物 **30** 为 3-methyl-but-2-en-1-yl β -

D-glucopyranoside。

化合物 **31**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 249.133 5 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₁H₂₀O₆; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.04 (1H, dd, J = 14.3, 10.9 Hz, H-2), 5.21 (1H, d, J = 17.7 Hz, H-1a), 5.10 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-1b), 4.32 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 1.37 (3H, s, H-4), 1.33 (3H, s, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 145.4 (C-2), 114.3 (C-1), 99.6 (C-1'), 79.1 (C-3), 78.2 (C-5'), 77.6 (C-3'), 75.1 (C-2'), 71.7 (C-4'), 62.8 (C-6'), 27.8 (C-4), 26.6 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[37], 故鉴定化合物 **31** 为大花红天素。

化合物 **32**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 401.143 9 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₈H₂₄O₁₀; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.10 (1H, s, H-3'', 7''), 5.99 (1H, dd, J = 17.6, 10.9 Hz, H-2), 5.18 (1H, d, J = 17.6 Hz, H-1a), 5.02 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-1b), 4.35 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 168.3 (C-1''), 146.5 (C-4''), 146.5 (C-6''), 145.1 (C-2), 139.9 (C-5''), 121.4 (C-2''), 114.5 (C-1), 110.2 (C-3''), 110.2 (C-7''), 99.6 (C-1'), 79.2 (C-3), 78.1 (C-3'), 75.2 (C-2'), 75.1 (C-5'), 72.1 (C-4'), 65.1 (C-6'), 27.6 (C-4), 26.8 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[38], 故鉴定化合物 **32** 为 taxilluside A。

化合物 **33**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 333.190 0 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₆H₂₈O₇; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.19 (1H, d, J = 17.5 Hz, H-1a), 4.96 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-1b), 1.91 (2H, m, H-4a, 5a), 1.77 (2H, m, H-4b, 5b), 1.29 (3H, s, H-10), 1.21 (3H, s, H-9), 1.18 (3H, s, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 145.2 (C-2), 112.2 (C-1), 98.7 (C-1'), 86.9 (C-6), 84.7 (C-3), 80.7 (C-7), 77.8 (C-3'), 77.6 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.7 (C-4'), 62.7 (C-6'), 38.5 (C-4), 28.4 (C-5), 26.2 (C-10), 24.1 (C-8), 20.8 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[39], 故鉴定化合物 **33** 为 *trans*-linalool-3,6-oxide- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 **34**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 193.060 3 [M+H]⁺, 分子式为 C₉H₈N₂O₃; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.85 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-8), 7.11 (1H, s, H-5), 6.77 (1H, s, H-2), 6.20 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-7), 3.91 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 164.1 (C-6), 152.9 (C-10), 151.4 (C-9), 147.1 (C-3), 146.1 (C-8), 112.6 (C-7), 109.9 (C-5), 104.0 (C-2), 56.8 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基

本一致^[40], 故鉴定化合物 **34** 为 xylogranatinin。

化合物 **35**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 391.196 2 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{17}H_{26}O_{10}$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.38 (1H, s, H-3), 5.26 (1H, d, $J=4.5$ Hz, H-1), 4.62 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 4.03 (1H, t, $J=4.4$ Hz, H-7), 3.68 (3H, s, -OCH₃), 2.77 (1H, t, $J=7.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 169.6 (C-11), 152.1 (C-3), 114.0 (C-4), 100.0 (C-1'), 97.7 (C-1), 78.3 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.0 (C-7), 74.7 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.7 (C-6'), 51.7 (-OCH₃), 46.5 (C-9), 42.7 (C-6), 42.1 (C-8), 32.1 (C-5), 13.4 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[41], 故鉴定化合物 **35** 为马钱苷。

化合物 **36**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 357.190 1 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{18}H_{28}O_7$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.35 (1H, t, $J=6.4$ Hz, H-7), 5.87 (1H, s, H-4), 4.37 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1'), 4.05 (1H, m, H-9), 2.33 (2H, s, H-2), 2.13 (2H, s, H-13), 1.29 (6H, s, H-11, 12), 1.26 (3H, d, $J=6.1$ Hz, H-10); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 202.2 (C-3), 159.4 (C-5), 143.1 (C-6), 135.5 (C-7), 125.4 (C-4), 102.4 (C-1'), 78.1 (C-5'), 78.0 (C-3'), 75.7 (C-9), 75.1 (C-2'), 71.9 (C-4'), 63.1 (C-6'), 54.6 (C-2), 39.2 (C-1), 38.6 (C-8), 29.1 (C-11), 29.1 (C-12), 22.7 (C-13), 20.1 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[42], 故鉴定化合物 **36** 为 (6Z)-4-(3-hydroxybutylidene)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexene-1-one-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 **37**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 373.221 8 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{19}H_{32}O_7$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.84 (1H, s, H-4), 4.37 (d, $J=7.7$ Hz, H-1'), 3.90 (1H, m, H-9a), 3.29~3.42 (1H, m, H-9b), 2.49 (1H, d, $J=17.4$ Hz, H-2), 2.08 (3H, d, $J=5.0$ Hz, H-13), 1.22 (3H, d, $J=6.1$ Hz, H-10), 1.11 (3H, s, H-11), 1.04 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 202.4 (C-3), 170.1 (C-5), 125.2 (C-4), 101.9 (C-1'), 77.8 (C-3'), 77.5 (C-5'), 75.5 (C-9), 74.8 (C-2'), 71.5 (C-4'), 62.7 (C-6'), 52.1 (C-6), 47.9 (C-2), 37.5 (C-8), 37.1 (C-1), 29.0 (C-12), 27.5 (C-11), 26.6 (C-7), 25.0 (C-13), 19.9 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[43], 故鉴定化合物 **37** 为 blumenyl C β -D-glucopyranoside。

3.2 抗缺氧损伤活性筛选结果

根据实验结果可知, 不同浓度 (0.625~20

$\mu\text{mol/L}$) 苯丙素类、苯乙烷类和黄酮类化合物均能保护 CoCl_2 损伤的 PC12 细胞, 且当浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$ 时, 苯乙烷类化合物对 CoCl_2 损伤的 PC 12 细胞保护作用最显著, 因此, 选择浓度 20 $\mu\text{mol/L}$ 为给药浓度。化合物 **20** 和 **23** 的保护作用最好, 实验结果见表 1。

表 1 化合物 1~37 在 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 下对 CoCl_2 损伤 PC 12 细胞的保护作用 ($\bar{x}\pm s, n=3$)

Table 1 Protective effect of compounds 1—37 on CoCl_2 -damaged PC 12 cells at 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\bar{x}\pm s, n=3$)

化合物	细胞存活率/%	化合物	细胞存活率/%
1	54.73 $\pm$ 0.48**	21	56.51 $\pm$ 8.33*
2	57.69 $\pm$ 0.72**	22	59.86 $\pm$ 0.42**
3	44.85 $\pm$ 0.75*	23	65.36 $\pm$ 0.44**
4	51.35 $\pm$ 2.04**	24	54.57 $\pm$ 4.27**
5	47.75 $\pm$ 1.37*	25	46.30 $\pm$ 1.28*
6	50.63 $\pm$ 1.24**	26	49.39 $\pm$ 0.34**
7	52.37 $\pm$ 3.62**	27	54.02 $\pm$ 0.56**
8	49.25 $\pm$ 1.17**	28	49.86 $\pm$ 2.09**
9	45.68 $\pm$ 3.56*	29	46.30 $\pm$ 0.29*
10	34.33 $\pm$ 0.49	30	36.20 $\pm$ 2.85
11	45.25 $\pm$ 1.56*	31	34.65 $\pm$ 0.25
12	45.85 $\pm$ 0.88*	32	50.07 $\pm$ 0.69**
13	43.74 $\pm$ 0.42	33	45.11 $\pm$ 0.76*
14	42.26 $\pm$ 1.29	34	46.97 $\pm$ 0.25*
15	40.50 $\pm$ 0.42	35	43.68 $\pm$ 0.31
16	41.61 $\pm$ 1.48	36	43.66 $\pm$ 1.05
17	44.70 $\pm$ 0.28	37	43.45 $\pm$ 1.21
18	38.66 $\pm$ 0.25	阳性对照	82.51 $\pm$ 0.58**
19	36.58 $\pm$ 0.33	模型	44.74 $\pm$ 0.12
20	69.63 $\pm$ 0.71**	对照	100.00 $\pm$ 1.38

与模型组比较: * $P<0.05$ ** $P<0.01$ 。

* $P<0.05$ ** $P<0.01$ vs model group.

4 讨论

本研究对红景天进行了系统的化学成分分离, 采用 1D-NMR 及 2D-NMR 波谱手段并结合 HR-ESI-MS 质谱数据, 共分离鉴定出 37 个化合物, 化合物 **1~19** 为苯丙素类化合物, 化合物 **20~25** 为苯乙烷类化合物, 化合物 **26~29** 为黄酮类化合物, 化合物 **30~37** 为其他类化合物, 其中 **7**、**10**、**17~19**、**35** 为首次从景天科植物中分离得到, 化合物 **4**、**6**、**26**、**28**、**32~34**、**36**、**37** 为首次从景天属中分离得到。苯乙烷类化合物为红景天植物中最主要的有效成分

之一, 含量较大, 且结合文献报道在保护缺氧损伤细胞方面具有较好活性。故本实验采用 CoCl_2 对 PC 12 细胞诱导低氧损伤为模型, 研究红景天对 PC 12 细胞的保护作用。结果表明, 苯丙素类, 苯乙烷类, 黄酮类化合物均能保护 CoCl_2 损伤的 PC 12 细胞, 且当浓度为 $20 \mu\text{mol/L}$ 时, 苯乙烷类化合物 **20** 和 **23** 对 CoCl_2 损伤的 PC 12 细胞具有显著保护作用。本实验丰富了红景天的化学成分和抗缺氧活性研究, 为今后红景天的利用与开发提供了实验基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 162.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第三十四卷第一分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1984: 188.
- [3] 谭文, 周容, 郭红玲, 等. 红景天植物化学成分与资源利用的研究进展 [J]. 中国社区医师, 2023, 39(5): 4-6.
- [4] 王成麟, 刘爽. 红景天苷防治帕金森病的药理作用研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2023, 38(11): 2903-2908.
- [5] 王毓杰. 藏药红景天及其复方抗缺氧有效成分研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2006.
- [6] Xiao L C, Lan A P, Mo L Q, *et al.* Hydrogen sulfide protects PC12 cells against reactive oxygen species and extracellular signal-regulated kinase 1/2-mediated downregulation of glutamate transporter-1 expression induced by chemical hypoxia [J]. *Int J Mol Med*, 2012, 30(5): 1126-1132.
- [7] 郑俊霞, 王乃利, 陈海峰, 等. 翠云草中酚性成分的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2007, 17(5): 302-305.
- [8] 黄婉凤, 何佳, 张琛伟, 等. 救必应中 2 个新的咖啡酸半萜酯 [J]. 中草药, 2023, 54(8): 2365-2372.
- [9] 王菲, 袁胜涛, 朱丹妮. 肿节风抗肿瘤活性部位的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(3): 174-178.
- [10] Shimoda K, Kondo Y, Nishida T, *et al.* Biotransformation of thymol, carvacrol, and eugenol by cultured cells of *Eucalyptus perriniana* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(20): 2256-2261.
- [11] TIWALADE Adegoke Adelakun, 李晓霞, 瞿璐, 等. 卢旺达产迷迭香化学成分研究 I [J]. 热带亚热带植物学报, 2015, 23(3): 310-316.
- [12] Liu S Q, Kang L P, Zhang J, *et al.* New sesquiterpenoid glycoside and phenylpropanoid glycosides from the tuber of *Ophiopogon japonicus* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2016, 18(6): 520-527.
- [13] Yang E J, Kim S I, Ku H Y, *et al.* Syringin from stem bark of *Fraxinus rhynchophylla* protects $\text{A}\beta_{(25-35)}$ -induced toxicity in neuronal cells [J]. *Arch Pharmacol Res*, 2010, 33(4): 531-538.
- [14] Sticher O, Lahloub M F. Phenolic glycosides of *Paulownia tomentosa* bark [J]. *Planta Med*, 1982, 46(3): 145-148.
- [15] 张小飞, 李小年, 叶岩松, 等. 短柱金丝桃中多酚类化学成分的研究 [J]. 中药与临床, 2017, 8(3): 15-18.
- [16] Huang J, Ogihara Y, Gonda R, *et al.* Novel biphenyl ether lignans from the rhizomes of *Curcuma Chuanyujin* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(8): 1228-1229.
- [17] Kuang H X, Xia Y G, Yang B Y, *et al.* A new caffeoyl phenylethanoid glycoside from the unripe fruits of *Forsythia suspensa* [J]. *Chin J Nat Med*, 2009, 7(4): 278-282.
- [18] Kim D H, Lee T H, Subedi L, *et al.* Chemical constituents of *Impatiens balsamina* stems and their biological activities [J]. *Nat Prod Sci*, 2019, 25(2): 130.
- [19] 李乔, 于洋, 李娟, 等. 翅果油树叶化学成分的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2020, 30(1): 39-44.
- [20] Sun S W, Liu Y, Liu X H, *et al.* Neolignan glycosides from *Spiraea salicifolia* and their inhibitory activity on pro-inflammatory cytokine interleukin-6 production in lipopolysaccharide-stimulated RAW 264.7 cells [J]. *Nat Prod Res*, 2019, 33(22): 3215-3222.
- [21] Dong L P, Ni W, Dong J Y, *et al.* A new neolignan glycoside from the leaves of *Acer truncatum* [J]. *Molecules*, 2006, 11(12): 1009-1014.
- [22] Matsuda N, Sato H, Yaoita Y, *et al.* Studies on the constituents of *Viburnum* species. part XIII. isolation and absolute structures of the neolignan glycosides with the enantiometric aglycones from the leaves of *Viburnum awabuki* K. KOCH [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(5): 1122-1123.
- [23] Sun Y, Liu Y, Sun Y P, *et al.* Lanicepsides C-E from the aerial part of *Clematis chinensis* Osbeck [J]. *Phytochem Lett*, 2020, 37: 95-100.
- [24] Takara K, Matsui D, Wada K, *et al.* New antioxidative phenolic glycosides isolated from *Kokuto* non-centrifuged cane sugar [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2002, 66(1): 29-35.
- [25] Zhou B N, Bahler B D, Hofmann G A, *et al.* Phenylethanoid glycosides from *Digitalis purpurea* and *Penstemon linarioides* with PKC α -inhibitory activity [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(11): 1410-1412.
- [26] 周凌云, 张祥华, 陈昌祥. 丽江产红景天的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 410-414.
- [27] 徐博, 金英今, 王一涵, 等. 葎草茎叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(9): 1228-1231.
- [28] Simaratanamongkol A, Umehara K, Noguchi H, *et al.* Identification of a new angiotensin-converting enzyme

- (ACE) inhibitor from Thai edible plants [J]. *Food Chem*, 2014, 165: 92-97.
- [29] Ouyang M G, He Z D, Wu C L. Anti-oxidative activity of glycosides from *Ligustrum sinense* [J]. *Nat Prod Res*, 2003, 17(6): 381-387.
- [30] Kim J I, Kim H H, Kim S, *et al.* Antioxidative compounds from *Quercus salicina* Blume stem [J]. *Arch Pharm Res*, 2008, 31(3): 274-278.
- [31] 冯卫生, 陈文静, 李孟, 等. 怀菊花中糖苷类化学成分研究 [J]. *中药材*, 2018, 41(2): 338-341.
- [32] 李洪梅, 潘玉银, 李蓉涛, 等. 美丽马醉木的化学成分研究 [J]. *昆明理工大学学报: 自然科学版*, 2011, 36(5): 56-63.
- [33] 张思巨, 王怡薇, 刘丽, 等. 锁阳化学成分研究 II [J]. *中国药学杂志*, 2007, 42(13): 975-977.
- [34] Zhou W, Lei Z, Lai D, *et al.* Natural glycosides from *Indigofera stachyoides* radix [J]. *Rec Nat Prod*, 2019, 14(1): 83-88.
- [35] 周兴栋, 余绍福, 程淼, 等. 锡叶藤的化学成分 [J]. *暨南大学学报: 自然科学与医学版*, 2015, 36(4): 302-306.
- [36] Ly T N, Yamauchi R, Shimoyamada M, *et al.* Isolation and structural elucidation of some glycosides from the rhizomes of smaller galanga (*Alpinia officinarum* Hance) [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(17): 4919-4924.
- [37] 王曙, 王锋鹏. 大花红景天化学成分的研究 [J]. *药学报*, 1992, 27(2): 117-120.
- [38] Ding B, Dai Y, Hou Y L, *et al.* Four new hemiterpenoid derivatives from *Taxillus chinensis* [J]. *Fitoterapia*, 2013, 86: 1-5.
- [39] 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.
- [40] Zhou Y, Wu J, Zou K. Xylogranatinin, a new pyrido[1, 2-a]pyrazine alkaloid from the fruit of a Chinese mangrove *Xylocarpus granatum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2007, 43(4): 426-428.
- [41] Junior P. Weitere untersuchungen zur verteilung und struktur der bitterstoffe von *Menyanthes trifoliata* [J]. *Planta Med*, 1989, 55(1): 83-87.
- [42] 刘艳, 杨炳友, 刘涤航, 等. 洋金花倍半萜类化合物的分离与鉴定 [J]. *中医药学报*, 2015, 43(2): 7-9.
- [43] 赵建强, 辛海量, 蒋益萍, 等. 唐古特白刺叶的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2016, 47(7): 1090-1093.

[责任编辑 王文倩]