

川西合耳菊中 1 个新的艾里莫芬烷倍半萜

蔡璐瑶¹, 于 涵¹, 李召辉¹, 康钦钊¹, 黎 坤¹, 尹 汐¹, 赵 琳^{1,2}, 兰小中³, 何小凤^{2*}, 吕光华^{1,2*}

1. 成都中医药大学药学院/西南特色中药资源国家重点实验室, 四川 成都 611137

2. 成都中医药大学民族医药学院, 四川 成都 611137

3. 西藏农牧学院/西藏自治区藏药资源保护与利用重点实验室, 西藏 林芝 860000

摘要: 目的 研究川西合耳菊 *Synotis solidaginea* 的化学成分。方法 采用硅胶、聚酰胺、反相 C₁₈ 柱色谱及制备高效液相色谱等技术进行分离纯化; 根据波谱数据和文献对比进行化合物结构鉴定。结果 从川西合耳菊的醋酸乙酯萃取部位共分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 (2*R*,4*S*,5*R*,8*R*,10*S*)-2-angeloyloxy-8,10-dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide (1)、(1*R*,4*S*,5*S*,6*S*,8*R*,10*S*)-1,10-epoxy-6,8-dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide (2)、(4*S*,5*R*,8*S*,10*S*)-8,10-dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide (3)、(4*S*,5*R*,8*R*,10*S*)-10-hydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide (4)、橐吾内酯 (5)、4,5-*O*-二咖啡酰奎宁酸甲酯 (6)、异绿原酸 C (7)、3,5-*O*-二咖啡酰奎宁酸甲酯 (8)、异绿原酸 A (9)、1,4-*O*-二咖啡酰奎宁酸甲酯 (10)、绿原酸 (11)、咖啡酰苹果酸 (12)、咖啡酸甲酯 (13)、反式咖啡酸 (14)、山柰酚-3-*O*-(6''-*O*-乙酰基)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (15)、紫云英苷 (16)、2-苯乙基-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (17)、桦褐孔菌二糖 (18)。结论 化合物 1 为新的艾里莫芬烷倍半萜类化合物, 命名为川西合耳菊内酯 A; 化合物 2、4、5、10、12、13、15、17、18 为首次从合耳菊属中分离得到。

关键词: 川西合耳菊; 艾里莫芬烷倍半萜; 川西合耳菊内酯 A; 1,4-*O*-二咖啡酰奎宁酸甲酯; 咖啡酸甲酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)11-3593-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.11.003

A new eremophilane-type sesquiterpenoid from *Synotis solidaginea*

CAI Luyao¹, YU Han¹, LI Zhaohui¹, KANG Qinzha¹, LI Kun¹, YIN Xi¹, ZHAO Lin^{1,2}, LAN Xiaozhong³, HE Xiaofeng², LYU Guanghua^{1,2}

1. State Key Laboratory of Southwestern Specialty Chinese Medicine Resources, School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

2. School of Ethnic Medicine, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

3. Key Laboratory of Tibetan Medicine Resources Conservation and Utilization of Tibet Autonomous Region, Xizang Agriculture and Animal Husbandry University, Nyingchi 860000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the plant of *Synotis solidaginea*. **Methods** The extract of *S. solidaginea* was isolated and purified by silica gel, polyamide, C₁₈ reversed-phase silica gel, and preparative HPLC. Their structures were identified by comparison of spectral data and literature. **Results** A total of 18 compounds were isolated from the ethyl acetate extract of *S. solidaginea* and identified as (2*R*,4*S*,5*R*,8*R*,10*S*)-2-angeloyloxy-8,10-dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide (1), (1*R*,4*S*,5*S*,6*S*,8*R*,10*S*)-1,10-epoxy-6,8-dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide (2), (4*S*,5*R*,8*S*,10*S*)-8,10-dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide (3), (4*S*,5*R*,8*R*,10*S*)-10-hydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide (4), (4*S*,5*R*)-eremophil-1(10),7(11),8(9)-trien-8,12-olide (5), 4,5-di-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester (6), 4,5-di-caffeoylquinic acid (7), 3,5-di-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester (8), 3,5-di-caffeoylquinic acid (9), 1,4-di-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester (10), chlorogenic acid (11), (2*R*)-phasic acid (12), caffeic acid methyl ester (13), *trans* caffeic acid (14), kaempferol-3-*O*-(6''-*O*-acetyl)-β-*D*-glucopyranoside (15), astragaloside (16), 2-phenylethyl-β-*D*-glucopyranoside (17), inotodisaccharide (18). **Conclusion** Compound 1 was a new eremophilane-type

收稿日期: 2024-03-13

基金项目: 四川省药品监督管理局中药(民族药)标准提升项目(510201201904914); 四川省高校科研创新团队建设计划项目(18TD0017)

作者简介: 蔡璐瑶, 女, 硕士研究生, 主要从事中药鉴定与资源利用研究。E-mail: 1694654396@qq.com

*通信作者: 吕光华, 教授, 博士生导师, 主要从事中药/民族药鉴定和资源利用研究。Tel: (028)61800231 E-mail: lughcd@aliyun.com
何小凤, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事西南特色中药/民族药药效物质基础研究。E-mail: hexiaofeng@cducm.edu.cn

sesquiterpenoid and named synotisolidolide A, while compounds **2**, **4**, **5**, **10**, **12**, **13**, **15**, **17** and **18** were isolated from the genus *Synotis* for the first time.

Key words: *Synotis solidaginea* (Hand. -Mazz.) C. Jeffrey et Y. L. Chen; eremophilane-type sesquiterpenoid; synotisolidolide A; 1,4-di-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester; caffeic acid methyl ester

川西合耳菊(叶格兴嘎保、雨布星嘎布)为常用藏药,来源于菊科合耳菊属植物川西合耳菊 *Synotis solidaginea* (Hand. -Mazz.) C. Jeffrey et Y. L. Chen 的干燥地上部分,主要分布于西藏、四川、青海等地区;具有清解毒热、愈伤消炎的功效,常用于治疗跌打损伤、蛇虫毒咬等外伤^[1]。川西合耳菊的药用历史悠久,最早记载于《度母本草》,用于治疗疮伤病^[2]。藏药经典著作《晶珠本草》记载叶格兴(川西合耳菊)为接骨愈伤药^[3]。《四川省藏药材标准》(2020 年版)和《西藏自治区地方药材(饮片)质量标准》(2023 年版)均收录了川西合耳菊^[4-5]。尽管川西合耳菊的植物资源丰富,但是对其化学成分研究报道较少。杨爱梅等^[6-7]从川西合耳菊石油醚部位分离鉴定了 6 个艾里莫芬烷倍半萜类成分。李定祥等^[8-9]从川西合耳菊正丁醇部位分离鉴定了 16 个化合物。本课题组前期在测定四川、西藏、青海等不同产地川西合耳菊中 8 种黄酮类和酚酸类成分含量的过程中,发现川西合耳菊含有多种结构类型的化学成分^[10]。为了阐明川西合耳菊的药效物质基础,开发利用其资源,并为临床应用提供依据,本研究对西藏采集的川西合耳菊地上部位进行了系统的化学成分研究,从醋酸乙酯萃取部位分离鉴定了 18 个化合物(图 1),分别鉴定为 (2*R*,4*S*,5*R*,8*R*,10*S*)-2-angeloyloxy-8,10-dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide (**1**)、(1*R*,4*S*,5*S*,6*S*,8*R*,10*S*)-1,10-epoxy-6,8-dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide (**2**)、(4*S*,5*R*,8*S*,10*S*)-8,10-dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide (**3**)、(4*S*,5*R*,8*R*,10*S*)-10-hydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide (**4**)、橐吾内酯 [(4*S*,5*R*)-eremophil-1(10),7(11),8(9)-trien-8,12-olide, **5**]、4,5-*O*-二咖啡酰奎宁酸甲酯 [4,5-di-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester, **6**]、异绿原酸 C (4,5-di-caffeoylquinic acid, **7**)、3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸甲酯 (3,5-di-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester, **8**)、异绿原酸 A (3,5-di-caffeoylquinic acid, **9**)、1,4-*O*-二咖啡酰奎宁酸甲酯 (1,4-di-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester, **10**)、绿原酸 (chlorogenic acid, **11**)、咖啡酰苹果酸 [(2*R*)-phaselic acid, **12**]、咖啡酸甲酯(caffeic acid

methyl ester, **13**)、反式咖啡酸 (*trans* caffeic acid, **14**)、山柰酚-3-*O*-(6''-*O*-乙酰基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*-(6''-*O*-acetyl)- β -*D*-glucopyranoside, **15**]、紫云英苷 (astragalin, **16**)、2-苯乙基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (2-phenylethyl- β -*D*-glucopyranoside, **17**)、桦褐孔菌二糖 (inotodisaccharide, **18**)。其中化合物 **1** 为新的艾里莫芬烷倍半萜,命名为川西合耳菊内酯 A (synotisolidolide A), 化合物 **2**、**4**、**5**、**10**、**12**、**13**、**15**、**17**、**18** 为首次从合耳菊属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance Neo 600 MHz 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司)、UPLC-Q-Orbitrap 高分辨质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)、Chirascan qCD 圆二色光谱仪(英国应用光物理公司)、PuriMAster-3000A 制备液相色谱仪(上海科哲生化科技有限公司)、聚酰胺(80~120 目,浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂)。柱色谱硅胶(200~300 目)和 GF₂₅₄ 薄层硅胶板由青岛海洋化工有限公司生产。Ultimate-XB 色谱柱 C₁₈ (250 mm×10 mm, 5 μ m)、Ultimate-XB C₁₈ 反相材料(40~70 μ m)、色谱纯甲醇和乙腈均由月旭科技(上海)股份有限公司生产。超纯水由 PALL Cascada 纯水机(美谷富迪生物仪器有限公司)制备。

川西合耳菊地上部分采自西藏林芝市米瑞乡玉荣增村,经成都中医药大学药学院吕光华教授鉴定为菊科植物川西合耳菊 *S. solidaginea* (Hand. -Mazz.) C. Jeffrey et Y. L. Chen, 标本(CXHER20191125)保存于成都中医药大学药学院标本中心。

2 提取与分离

川西合耳菊干燥地上部位 9.5 kg,粉碎,用 70% 乙醇回流提取 3 次,每次 1.5 h。提取液滤过、减压浓缩至稠膏后,将其分散在水中,依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。醋酸乙酯萃取部分浓缩至浸膏(399 g),经硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(20:1~0:1)梯度洗脱,经薄层色谱检测合并后,得到 4 个流分(Fr. A~D)。

Fr. A (43 g) 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇

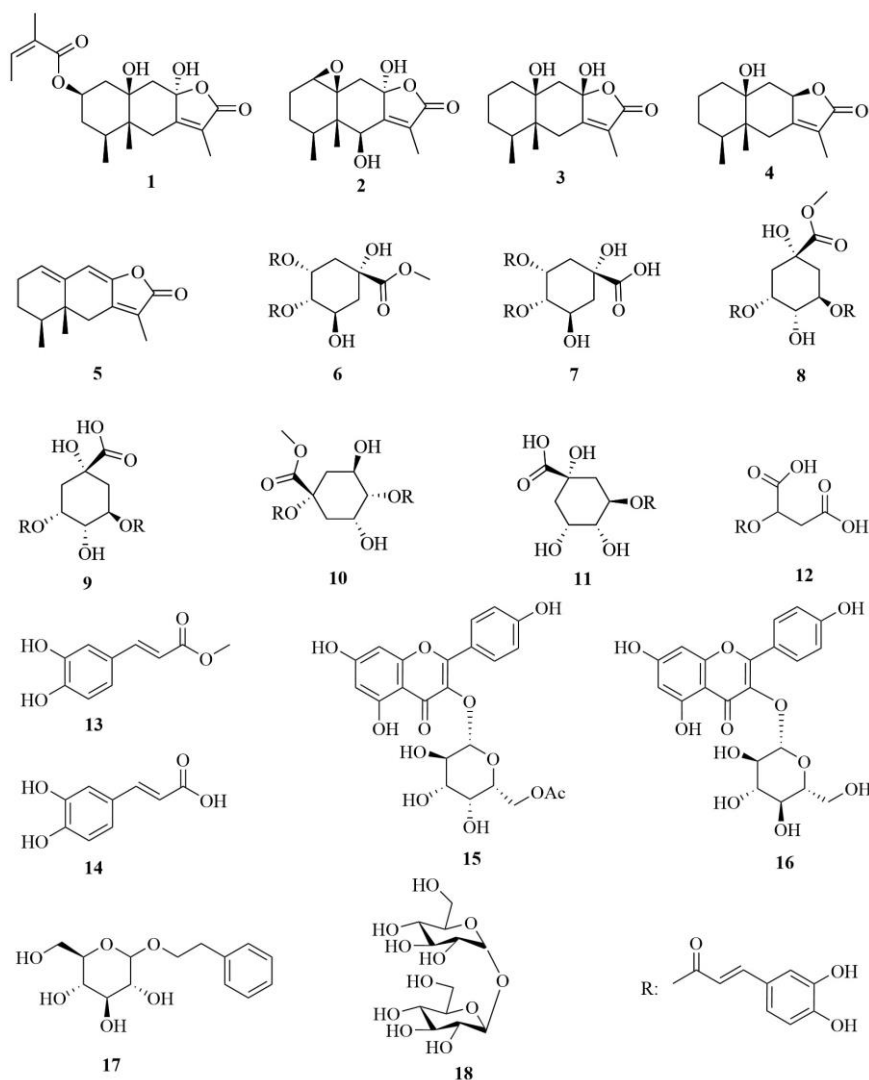


图1 化合物1~18的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—18 from *S. solidaginea*

(100:1~0:1) 梯度洗脱, 合并得 6 个流分 (Fr. A1~A6)。Fr. A1 (5 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-二氯甲烷 (2:1~0:1) 梯度洗脱, 结晶, 得化合物 5 (382 mg)。Fr. A5 (10 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (20:1~5:1) 梯度洗脱, 再经制备高效液相色谱纯化, 乙腈-水 (36:64~90:10) 梯度洗脱, 得化合物 1 (4.1 mg, $t_R=66$ min)、3 (7.1 mg, $t_R=33$ min) 和 4 (3.8 mg, $t_R=45$ min)。

Fr. B (68 g) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:1~0:1) 梯度洗脱, 得 12 个流分 (Fr. B1~Fr. B12)。Fr. B2 (5 g) 经硅胶柱色谱分离、醋酸乙酯-甲醇 (20:1~10:1) 梯度洗脱, 制备高效液相色谱纯化、甲醇-水 (40:60~65:35) 梯度洗脱, 得化合物 2 (7.1 mg, $t_R=28$ min)。Fr. B4 (0.15 g)

经制备高效液相色谱纯化, 甲醇-水 (10:90~55:45) 梯度洗脱, 得到化合物 14 (9.1 mg, $t_R=27.5$ min)。Fr. B7 (4 g) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (20:1~0:1) 梯度洗脱, 制备高效液相色谱纯化 (甲醇-水 20:80~55:45), 得化合物 10 (6.8 mg, $t_R=30$ min)、15 (6.1 mg, $t_R=38$ min) 和 17 (6 mg, $t_R=26$ min)。Fr. B12 (0.2 g) 经制备高效液相色谱分离, 甲醇-水 (20:80~90:10) 梯度洗脱, 得化合物 18 (22.8 mg, $t_R=33$ min)。

Fr. D (138.6 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (20:1~0:1) 梯度洗脱, 得 5 个流分 (Fr. D1~D5)。Fr. D2 (15 g) 经聚酰胺柱色谱分离, 乙醇-水 (10:90~100:0) 洗脱; C₁₈ 反相硅胶柱色谱分离, 甲醇-水 (30:70~90:10) 洗脱, 得 Fr. D2.1~

D2.4. Fr. D2.1 (5 g) 经硅胶柱色谱分离, 醋酸乙酯-甲醇-水 (30:1:1~15:1:1) 梯度洗脱, 得化合物 **11** (115.3 mg)、**12** (872 mg) 和 **13** (8 mg)。Fr. D2.2 (7 g) 经硅胶柱色谱分离, 醋酸乙酯-甲醇-水 (100:1:1~15:1:1) 洗脱, 得化合物 **6** (1.146 2 g)、**8** (263 mg) 和 **16** (392.6 mg)。Fr. D2.4 (300 mg) 经过制备高效液相色谱纯化, 甲醇-水 (40:60~70:30) 梯度洗脱, 得化合物 **9** (20.4 mg, $t_R=14$ min) 和 **7** (10.4 mg, $t_R=20$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 285.14 (0.22)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 419、1 660、1 614、1 585、1 391、1 354。根据 HR-ESI-MS 数据 ($[\text{M}-\text{H}]^- m/z$ 363.181 30, 计算值 363.181 55), 确定其分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_6$, 不饱和度为 7。 ^1H -NMR 谱 (表 1) 显示化合物 **1** 具有 5 个甲基信号, 其中 1 个角甲基质子

信号 δ_{H} 1.08 (s, 3H)、3 个烯碳甲基信号 δ_{H} 1.93 (dq, $J=7.2, 1.8$ Hz, 3H), 1.84 (brs, 3H), 1.83 (brs, 3H)、1 个仲碳甲基信号 δ_{H} 0.94 (d, $J=6.6$ Hz, 3H); 1 个三取代烯氢质子信号 δ_{H} 6.09 (qq, $J=7.2, 1.8$ Hz, 1H), 1 个连氧次甲基信号 δ_{H} 4.84 (m, 1H)。 ^{13}C -NMR 谱 (表 1) 显示该化合物有 21 个碳信号, 包括 2 个酯羰基信号 δ_{C} 173.9 和 168.9, 1 个三取代双键和 1 个四取代双键 δ_{C} 159.7、138.6、129.2 和 124.0, 3 个连氧碳信号 δ_{C} 104.2、75.1 和 70.2, 5 个甲基信号 δ_{C} 20.7、16.5、15.9、15.2 和 8.4。以上 NMR 数据表明该化合物中存在 1 个当归酰氧基。化合物 **1** 的 NMR 数据与已报道的化合物 1 β -angeloyloxy-8 β ,10 β -dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8 α ,12-olide 的相似^[11]。两者的第 1 个区别在于已知化合物中连接在 C-1 位的当归酰氧基在化合物 **1** 中连接在 C-2 位, ^1H - ^1H COSY 谱 (图 2) 中的自旋耦合片段 $\text{H}_3\text{-15/}$

表 1 化合物 **1** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (600/150 MHz, CD_3OD)
Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound **1** (600/150 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	1.84 (t, $J=1.8$ Hz)	40.9	11	—	124.0
2	4.84 (m)	70.2	12	—	173.9
3	1.42 (q, $J=12.6$ Hz), 1.83 (m)	36.3	13	1.83 (brs)	8.4
4	1.55 (m)	32.5	14	1.08 (s)	15.2
5	—	46.8	15	0.94 (d, $J=6.6$ Hz)	16.5
6	2.49 (dd, $J=14.2, 1.2$ Hz), 2.72 (d, $J=14.2$ Hz)	31.0	1'	—	168.9
7	—	159.7	2'	—	129.2
8	—	104.2	3'	6.09 (qq, $J=7.2, 1.8$ Hz)	138.6
9	2.18 (d, $J=14.2$ Hz), 2.27 (d, $J=14.2$ Hz)	44.7	4'	1.93 (dq, $J=7.2, 1.8$ Hz)	15.9
10	—	75.1	5'	1.84 (brs)	20.7

$\text{H-4/H}_2\text{-3/H-2/H}_2\text{-1}$ 和 HMBC 谱 (图 2) 中 H-2 与 C-1' 相关, 证实了以上区别; 第 2 个区别在于两者在 C-8 位的化学位移不同, 已知化合物 C-8 位的化学位移从 δ_{C} 101.5 向低场位移至 δ_{C} 104.2, 提示化合物 **1** 在 C-8 上的羟基构型与已知化合物的相反, 为 α 构型。比较化合物 **1** 与 1 β -angeloyloxy-8 β ,10 β -dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8 α ,12-olide 在 C-4、C-5 和 C-10 的化学位移 (δ_{C} 46.8 vs 45.8, 32.5 vs 33.4, 75.1 vs 75.7), 表明两者在 C-4、C-5 和 C-10 的相对构型一致, 均为 β 构型。根据菊科植物中艾里莫酚烷倍半萜的生源规律, 一般 C-4 和 C-5 上的甲基均为 β 构型^[12]。该化合物的 NOESY 中观察到 H-2/H-4 相

关, 说明 H-2 为 α 构型。综上所述, 化合物 **1** 具有 2 种异构体 **1a** (2R,4S,5R,8R,10S) 和 **1b** (2S,4R,5S,8S,10R)。通过比较实验与计算 ECD 谱 (图 3), 发现该化合物的实验 ECD 曲线与 **1a** (2R,4S,5R,8R,10S) 的曲线完全吻合。因此, 化合物 **1** 的结构鉴定为 (2R,4S,5R,8R,10S)-2-angeloyloxy-8,10-dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide。经 Sci-Finder 检索, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为川西合耳菊内酯 A (synotisolidolide A)。

化合物 **2**: 白色粉末。分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.84 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 3.13 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-1), 2.26 (1H, d,

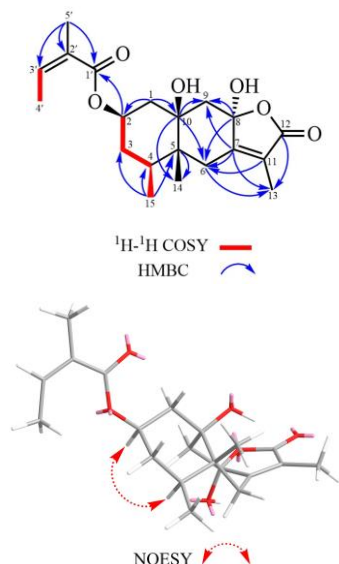


图2 化合物1主要的HMBC、 ^1H - ^1H COSY和NOESY相关信号

Fig. 2 Key HMBC, ^1H - ^1H COSY and NOESY correlations of compound 1

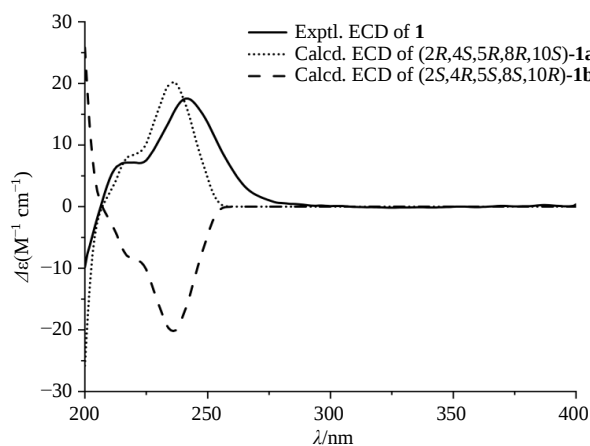


图3 化合物1的实验和计算ECD图谱

Fig. 3 Experimental and calculated ECD spectra of compound 1

$J = 13.2$ Hz, H-9a), 2.05 (1H, m, H-4), 2.02 (3H, brs, H-13), 1.94 (1H, m, H-2a), 1.92 (1H, m, H-2b), 1.71 (1H, m, H-3a), 1.63 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-9b), 1.35 (1H, m, H-3b), 1.05 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-15), 1.00 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 174.3 (C-12), 161.7 (C-7), 125.0 (C-11), 103.0 (C-8), 72.9 (C-6), 63.8 (C-1), 62.8 (C-10), 45.4 (C-5), 44.6 (C-9), 32.8 (C-4), 24.7 (C-3), 21.3 (C-2), 16.4 (C-15), 14.0 (C-14), 8.7 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 2 为 (1R,4S,5S,6S,8R,10S)-1,10-epoxy-6,8-dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide。

化合物 3: 白色粉末。分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 。

^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 2.68 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-6a), 2.46 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-6b), 2.37 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-9a), 2.00 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-9b), 1.82 (3H, brs, H-13), 1.76 (1H, m, H-1a), 1.58 (1H, m, H-2b), 1.40 (4H, m, H-1b, 2a, 3b, 4a), 1.31 (1H, td, $J = 13.6, 4.6$ Hz, H-3a), 1.04 (3H, s, H-14), 0.87 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-15); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 174.1 (C-12), 160.5 (C-7), 123.5 (C-11), 104.9 (C-8), 75.2 (C-10), 47.4 (C-5), 43.9 (C-9), 35.7 (C-1), 34.6 (C-4), 31.4 (C-6), 30.9 (C-4), 23.0 (C-2), 16.8 (C-15), 15.2 (C-14), 8.4 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 3 为 (4S,5R,8S,10S)-8,10-dihydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide。

化合物 4: 白色粉末。分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 。

^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.02 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-8), 2.74 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-6a), 2.47 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-6b), 2.12 (1H, dd, $J = 12.6, 6.6$ Hz, H-9a), 1.97 (1H, dd, $J = 12.6, 10.8$ Hz, H-9b), 1.81 (1H, dd, $J = 3.0, 1.2$ Hz, H-1a), 1.79 (3H, brs, H-13), 1.57 (1H, m, H-2a), 1.46 (1H, m, H-1b), 1.45 (1H, m, H-4), 1.42 (1H, m, H-3a), 1.41 (1H, m, H-2b), 1.30 (1H, m, H-3b), 1.02 (3H, s, H-14), 0.86 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-15); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 177.5 (C-12), 164.4 (C-7), 121.1 (C-11), 80.8 (C-8), 75.4 (C-10), 46.2 (C-5), 42.1 (C-9), 36.6 (C-1), 34.8 (C-4), 32.7 (C-6), 31.1 (C-3), 23.3 (C-2), 16.6 (C-15), 15.2 (C-14), 8.3 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 4 为 (4S,5R,8R,10S)-10-hydroxy-eremophil-7(11)-en-8,12-olide。

化合物 5: 黄色柱状结晶 (甲醇)。分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.94 (1H, s, H-9), 5.80 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-1), 2.84 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-6a), 2.25 (2H, m, H-2), 2.23 (1H, m, H-6b), 1.91 (3H, brs, H-13), 1.74 (1H, m, H-4), 1.57 (2H, m, H-3), 1.00 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-15), 0.97 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 171.7 (C-12), 147.6 (C-8), 147.4 (C-7), 139.3 (C-10), 131.4 (C-1), 120.6 (C-11), 109.7 (C-9), 39.0 (C-4), 37.8 (C-5), 34.9 (C-6), 26.6 (C-3), 26.9 (C-2), 19.7 (C-14), 15.8 (C-15), 8.6 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 5 为橐吾内酯。

化合物 6: 淡黄色粉末。分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.60 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7''), 7.51 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7'), 7.03 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2''), 7.02 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6''), 6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.76 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5', 5''), 6.30 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8''), 6.17 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8'), 5.55 (1H, m, H-5), 5.12 (1H, dd, $J = 8.4, 3.0$ Hz, H-4), 4.35 (1H, m, H-3), 3.72 (3H, s, 8-OCH₃), 2.32 (1H, m, H-6a), 2.25 (2H, m, H-2a), 2.09 (1H, m, H-6b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 175.2 (C=O, C-7), 168.5 (C-1''), 167.9 (C-1'), 149.7 (C-7'), 149.7 (C-7''), 147.7 (C-3''), 147.7 (C-3'), 146.8 (C-6''), 146.7 (C-6'), 127.7 (C-4''), 127.5 (C-4'), 123.2 (C-9'), 123.2 (C-9''), 116.5 (C-8''), 116.5 (C-8'), 115.2 (C-5''), 115.1 (C-5'), 114.7 (C-2''), 114.5 (C-2'), 75.8 (C-4), 74.9 (C-1), 69.1 (C-5), 68.6 (C-3), 53.1 (-OCH₃, C-8), 38.5 (C-2), 38.3 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **6** 为 4,5-*O*-二咖啡酰奎宁酸甲酯。

化合物 **7**: 白色粉末。分子式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.60 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7''), 7.52 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7'), 7.03 (1H, brs, H-2''), 7.00 (1H, brs, H-2'), 6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6''), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.75 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5''), 6.74 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.29 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8''), 6.19 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8'), 5.62 (1H, m, H-5), 5.12 (1H, dd, $J = 9.0, 3.0$ Hz, H-4), 4.37 (1H, m, H-3), 2.30 (1H, m, H-6a), 2.28 (1H, m, H-2a), 2.24 (1H, m, H-6b), 2.11 (1H, m, H-2b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 176.9 (C-7), 168.6 (C-9'), 168.2 (C-9''), 149.7 (C-4', 4''), 147.7 (C-7'), 147.6 (C-7''), 146.8 (C-3'), 146.7 (C-3''), 127.7 (C-1'), 127.6 (C-1''), 123.1 (C-6'), 123.1 (C-6''), 116.5 (C-5'), 116.5 (C-5''), 115.2 (C-2'), 115.1 (C-2''), 114.7 (C-8'), 114.7 (C-8''), 76.1 (C-1), 75.7 (C-4), 69.3 (C-5), 69.0 (C-3), 39.3 (C-6), 38.4 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **7** 为异绿原酸 C。

化合物 **8**: 白色粉末。分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.62 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7''), 7.55 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7'), 7.07 (2H, s, H-2', 2''), 6.97 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6', 6''), 6.80 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5''), 6.78 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.35 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8'), 6.22 (1H, d, $J =$

15.6 Hz, H-8''), 5.40 (1H, m, H-3), 5.32 (1H, m, H-5), 3.98 (1H, dd, $J = 6.6, 3.0$ Hz, H-4), 3.69 (3H, s, 8-OCH₃), 2.32 (2H, m, H-6), 2.18 (2H, m, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 175.6 (C-7), 168.8 (C-9''), 168.0 (C-9'), 149.7 (C-4''), 149.5 (C-4'), 147.4 (C-7''), 147.2 (C-7'), 146.9 (C-3''), 146.8 (C-3'), 127.9 (C-1''), 127.6 (C-1'), 123.1 (C-6''), 123.0 (C-6'), 116.6 (C-5''), 116.9 (C-5'), 115.4 (C-2'', 2'), 115.1 (C-8''), 114.8 (C-8'), 74.6 (C-1), 72.2 (C-5), 72.0 (C-3), 69.7 (C-4), 53.0 (8-OCH₃), 36.7 (C-2), 35.6 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为 3,5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸甲酯。

化合物 **9**: 白色粉末。分子式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.66 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7''), 7.58 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7'), 7.07 (1H, brs, H-2''), 7.06 (1H, brs, H-2'), 6.97 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6''), 6.96 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.79 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5''), 6.78 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.35 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8''), 6.27 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8'), 5.44 (1H, m, H-3), 5.39 (1H, m, H-5), 3.98 (1H, dd, $J = 7.2, 3.0$ Hz, H-4), 2.32 (1H, dd, $J = 13.8, 4.2$ Hz, H-6a), 2.23 (2H, m, H-2), 2.17 (1H, dd, $J = 13.8, 6.6$ Hz, H-6b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 177.4 (C-7), 168.9 (C-9'), 168.4 (C-9''), 149.6 (C-4'), 149.5 (C-4''), 147.3 (C-3'), 147.0 (C-3''), 146.8 (C-7', 7''), 127.9 (C-1'), 127.9 (C-1''), 123.1 (C-6'), 123.0 (C-6''), 116.5 (C-5', 5''), 115.6 (C-8'), 115.2 (C-2'), 115.1 (C-2''), 115.1 (C-8''), 74.7 (C-1), 72.5 (C-3), 72.1 (C-5), 70.6 (C-4), 37.6 (C-2), 36.0 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为异绿原酸 A。

化合物 **10**: 白色粉末。分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7''), 7.56 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7'), 7.06 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2''), 7.03 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6''), 6.91 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.75 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5', 5''), 6.30 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8''), 6.18 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8'), 5.55 (1H, m, H-5), 5.12 (1H, dd, $J = 8.4, 3.0$ Hz, H-4), 4.35 (1H, m, H-3), 3.76 (3H, s, 8-OCH₃), 2.35 (1H, dd, $J = 15.0, 4.2$ Hz, H-6a), 2.19 (1H, m, H-2a), 2.14 (1H, m, H-2b), 2.12 (1H, m, H-6b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 176.1 (C-7), 168.5 (C-9'), 168.4

(C-9''), 149.6 (C-4'), 149.6 (C-4''), 147.4 (C-7'), 147.4 (C-7''), 146.8 (C-3'), 146.8 (C-3''), 127.7 (C-1'), 127.7 (C-1''), 123.2 (C-6'), 123.1 (C-6''), 116.5 (C-5'), 116.5 (C-5''), 115.2 (C-2'), 115.1 (C-2''), 115.0 (C-8'), 114.9 (C-8''), 75.6 (C-1), 75.2 (C-4), 69.9 (C-5), 66.0 (C-3), 53.0 (8-OCH₃), 41.3 (C-2), 36.8 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为 1,4-*O*-二咖啡酰奎宁酸甲酯。

化合物 **11**: 白色粉末。分子式为 C₁₆H₁₈O₉。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.56 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-7'), 7.05 (1H, brs, H-2'), 6.95 (1H, brd, J = 8.4 Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.27 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-8'), 5.34 (1H, m, H-3), 4.17 (1H, m, H-5), 3.73 (1H, dd, J = 9.0, 3.6 Hz, H-4), 2.20 (2H, m, H-2a, 6a), 2.06 (2H, m, H-2b, 6b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 177.1 (C-7), 168.7 (C-9'), 149.5 (C-4'), 147.1 (C-7'), 146.8 (C-3'), 127.8 (C-1'), 123.0 (C-6'), 116.5 (C-5'), 115.2 (C-2'), 115.2 (C-8'), 76.2 (C-1), 73.5, (C-3), 72.0 (C-4), 71.3 (C-5), 38.8 (C-6), 38.2 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **11** 为绿原酸。

化合物 **12**: 淡黄色粉末。分子式为 C₁₃H₁₂O₈。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.49 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7), 7.00 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.91 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 6.74 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.18 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-8), 5.24 (1H, m, H-2'), 2.16 (2H, m, H-3'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 175.4 (C-9), 168.7 (C-1', 4'), 149.7 (C-3), 147.2 (C-7), 146.9 (C-4), 127.6 (C-1), 123.0 (C-6), 116.5 (C-5), 115.1 (C-2), 115.0 (C-8), 72.1 (C-2'), 38.0 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **12** 为咖啡酰苹果酸。

化合物 **13**: 无色针晶 (甲醇)。分子式为 C₁₀H₁₀O₄。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.48 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7), 7.05 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2), 6.99 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 6.27 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8), 3.68 (3H, s, 10-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.1 (C-9), 148.5 (C-4), 145.6 (C-3), 145.2 (C-7), 125.5 (C-1), 121.5 (C-6), 115.8 (C-5), 114.8 (C-2), 113.7 (C-8), 51.2 (-OCH₃, C-10)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **13** 为咖啡酸甲酯。

化合物 **14**: 白色粉末。分子式为 C₉H₈O₄。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.40 (1H, d, J =

15.6 Hz, H-7), 7.01 (1H, brs, H-2), 6.95 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.16 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 168.1 (C-9), 148.2 (C-4), 145.6 (C-3), 144.4 (C-7), 125.8 (C-1), 121.6 (C-6), 115.8 (C-8), 115.4 (C-5), 114.6 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **14** 为反式咖啡酸。

化合物 **15**: 黄色粉末。分子式为 C₂₃H₂₂O₁₁。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.02 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-6), 5.16 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''), 4.17 (1H, dd, J = 12.0, 1.8 Hz, H-6''a), 4.06 (1H, dd, J = 12.0, 6.0 Hz, H-6''b), 3.35~3.48 (4H, m, H-2''~5''), 1.83 (3H, s, H-7''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.4 (C-4), 172.5 (C-8''), 166.2 (C-7), 163.0 (C-5), 161.6 (C-4'), 159.4 (C-2), 158.5 (C-9), 135.3 (C-3), 132.3 (C-2', 6'), 122.7 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 105.6 (C-10), 104.3 (C-1''), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 77.9 (C-3''), 75.7 (C-2''), 75.5 (C-5''), 71.3 (C-4''), 64.3 (C-6''), 20.5 (C-7'')。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **15** 为山柰酚-3-*O*-(6''-*O*-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 黄色针状结晶 (甲醇)。分子式为 C₂₁H₂₀O₁₁。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.62 (1H, s, 5-OH), 10.89 (1H, brs, 7-OH), 10.20 (1H, brs, 4'-OH), 8.04 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 5.46 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.5 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 156.0 (C-4'), 156.4 (C-2), 156.3 (C-9), 133.2 (C-3), 130.9 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 115.1 (C-3', 5'), 104.0 (C-10), 100.9 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.7 (C-8), 77.5 (C-3''), 76.4 (C-5''), 74.3 (C-2''), 69.9 (C-4''), 60.9 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **16** 为紫云英苷。

化合物 **17**: 白色粉末。分子式为 C₁₄H₂₀O₆。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.25~7.26 (5H, m, H-2~6), 4.30 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 4.09 (2H, m, H-8), 3.86 (1H, dd, J = 12.0, 1.8 Hz, H-6'), 3.76 (1H, dd, J = 15.0, 8.4 Hz, H-3'), 3.66 (1H, dd, J = 12.0, 5.4 Hz, H-5'), 3.35 (1H, m, H-2'), 3.18 (1H, m, H-4'), 2.94 (2H, m, H-7); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 140.1 (C-1), 130.0 (C-3, 5), 129.3 (C-2, 6), 127.2 (C-4),

104.4 (C-1'), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.7 (C-4'), 71.6 (C-8), 62.7 (C-6'), 37.2 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **17** 为 2-苯乙基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **18**: 黄色粉末。分子式为 $C_{12}H_{24}O_{12}$ 。 1H NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 4.90 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-1), 4.27 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.56 (1H, m, H-2), 3.42 (2H, m, H-6, 6'), 3.40 (2H, m, H-3, 3'), 3.13 (2H, m, H-5, 5'), 3.03 (2H, m, H-4, 4'), 2.89 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 97.0 (C-1), 92.3 (C-1'), 76.8 (C-3', 5'), 74.9 (C-2'), 73.1 (C-3), 72.4 (C-2), 72.0 (C-5), 70.6 (C-4), 70.3 (C-4'), 61.3 (C-6, 6')。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **18** 为桦褐孔菌二糖。

4 讨论

川西合耳菊为藏医常用的外伤药物, 药用历史悠久, 临床应用广泛。该植物分布广, 资源丰富, 但是对该植物化学成分和药理作用的研究报道较少。因此, 本研究对川西合耳菊进行了系统的化学成分研究, 共分离鉴定了 18 个化合物, 包括 9 个酚酸类 (**6**~**14**)、5 个倍半萜类 (**1**~**5**)、2 个黄酮类 (**15**、**16**)、2 个其他类型的化合物 (**17**、**18**); 发现了 1 个新的倍半萜类化合物 (**1**); 9 个化合物 (**2**、**4**、**5**、**10**、**12**、**13**、**15**、**17**、**18**) 首次从合耳菊属植物中分离得到。本研究进一步明确了川西合耳菊的化学组成信息, 为后续药效研究、开发利用、质量评价等奠定了基础。

本研究从川西合耳菊中发现的化合物中, 黄酮类成分如紫云英苷以及酚酸类成分如绿原酸、异绿原酸 A、异绿原酸 C 等均具有较强的抗菌、抗炎、抗病毒等药理作用^[28-29]。这些作用与藏药川西合耳菊的清解毒热、愈伤消炎功效相符, 为其药效物质。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991: 322.
- [2] 希瓦措著. 毛继祖等译. 度母本草 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 2016: 271.
- [3] 帝玛尔·丹增彭措. 晶珠本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 100.
- [4] 四川省藏药材标准 (2020 版) [S]. 成都: 四川科学技术出版社, 2021: 29-34.
- [5] 西藏自治区地方药材(饮片)质量标准 [S]. 拉萨: 西藏自治区药品监督管理局, 2023: 31-33.
- [6] 杨爱梅, 李笑颜, 冯艳. 藏药川西千里光中倍半萜类成分的研究 [J]. 中医药学报, 2011, 39(5): 66-68.
- [7] 杨爱梅, 李笑颜, 李玉兰, 等. 藏药川西千里光中黄酮类成分的分离和结构鉴定 [J]. 中成药, 2011, 33(3): 536-538.
- [8] 李定祥, 俞桂新, 王峥涛. 川西千里光中酚酸类化学成分研究 [J]. 河南中医, 2014, 34(9): 1847-1849.
- [9] 李定祥, 俞桂新, 王峥涛. 川西千里光中正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中国医药工业杂志, 2014, 45(7): 626-628.
- [10] 雷鑫, 蔡璐瑶, 陈蓉, 等. HPLC 测定川西合耳菊中黄酮类和酚酸类药效成分的含量 [J]. 中草药, 2021, 52(8): 2414-2420.
- [11] Zhou M, Duan F F, Gao Y, et al. Eremophilane sesquiterpenoids from the whole plant of *Parasenecio albus* with immunosuppressive activity [J]. *Bioorg Chem*, 2021, 115: 105247.
- [12] 李树立, 刘玉衡, 郝秋娟, 等. 狭苞橐吾中一个新的艾里莫芬烷型倍半萜 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(12): 2281-2283.
- [13] Chen J J, Chen C J, Yao X J, et al. Eremophilane-type sesquiterpenoids with diverse skeletons from *Ligularia sagitta* [J]. *J Nat Prod*, 2014, 77(6): 1329-1335.
- [14] 赵倩倩, 王静, 王旭阳, 等. 离舌橐吾的化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(21): 5212-5216.
- [15] Yasmeen S, Riaz N, Bibi A, et al. Herticins A and B, new sesquiterpenes from *Hertia intermedia* [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(2): 404-408.
- [16] 刘建群, 张朝凤, 张勉, 等. 宽舌橐吾的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(2): 114-117.
- [17] 黄雅雯, 黄兴国, 苏艳芳. 华蟹甲根茎中酚类成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(4): 780-785.
- [18] 倪付勇, 宋亚玲, 刘露, 等. 异绿原酸 A、B 和 C 的制备工艺研究 [J]. 中草药, 2015, 46(3): 369-373.
- [19] Zhang W, Wu C Z, Fan S Y. Chemical constituents from *Gnaphalium affine* and their xanthine oxidase inhibitory activity [J]. *Chin J Nat Med*, 2018, 16(5): 347-353.
- [20] 翁裕馨, 陈湘宏, 刘占厚, 等. 细毡毛忍冬叶绿原酸类化学成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(27): 16566-16568.
- [21] 林萍, 王亚凤, 何瑞杰, 等. 锥叶中 1 个新的酚苷类化合物 [J]. 中草药, 2022, 53(17): 5271-5275.
- [22] Ma Z Q, Lu C Q, Wang Y, et al. Phenolpropane compounds of *Cordia dichotoma* and their anticomplementary activities [J]. *Chem Nat Compd*, 2021,

- 57(1): 169-170.
- [23] 王建斌, 高纯, 陈昊, 等. 血见愁中 1 个新的倍半萜类化合物 [J]. 中草药, 2023, 54(24): 7953-7958.
- [24] Tai Z G, Zhang F M, Cai L, *et al.* Flavonol glycosides of *Pseudodrynaria coronans* and their antioxidant activity [J]. *Chem Nat Compd*, 2012, 48(2): 221-224.
- [25] 罗建光, 孔令义. 巴西甘薯叶黄酮类成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(7): 516-518.
- [26] 孙冉, 黄宇飞, 孙云鹏, 等. 毡毛马兰化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2023, 33(3): 175-180.
- [27] 吕建华, 李忠民, 鲁玉佳, 等. 朱红栓菌菌丝体的化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2017, 19(11): 1537-1540.
- [28] 陈世春, 徐永祥, 韩伟超, 等. 紫云英苷的药理特性及其作用机制研究进展 [J]. 中华中医药学刊, 2022, 40(11): 118-123.
- [29] 熊乐文, 金莹, 王彦予, 等. 金银花酚酸类化学成分、药理活性及体内代谢研究进展 [J]. 中成药, 2022, 44(3): 864-871.

[责任编辑 王文倩]