

红芪的化学成分研究

吴洋洋, 李江龙, 白玉薇, 杨志刚*

兰州大学药学院, 甘肃 兰州 730000

摘要: 目的 研究红芪 *Hedysari Radix* 的化学成分及其抗炎活性。方法 采用硅胶、ODS、HPLC 等色谱技术以及重结晶等方法进行分离纯化, 运用 MS、NMR 等波谱方法并结合文献数据, 对化合物结构进行鉴定, 采用脂多糖诱导的 RAW264.7 小鼠单核巨噬细胞体外炎症模型进行抗炎活性评价。结果 从红芪醋酸乙酯部位共分离得到 47 个化合物, 分别鉴定为大豆苷元 (1)、毛蕊异黄酮 (2)、芒柄花素 (3)、6''-O-乙酰基芒柄花苷 (4)、6,3'-二甲氧基-7,5'-二羟基异黄酮 (5)、7,4'-二羟基黄酮 (6)、(-)-美迪紫檀素 (7)、11b-羟基-11b,1-二氢美迪紫檀素 (8)、硫黄菊素 (9)、对羟基肉桂酸 (10)、3,4-二甲氧基肉桂酸 (11)、3,4,5-三甲氧基肉桂酸 (12)、3,4,5-三甲氧基肉桂酸甲酯 (13)、阿魏酸 (14)、阿魏酸甲酯 (15)、阿魏酸十六醇酯 (16)、阿魏酰氧基棕榈酸甲酯 (17)、阿魏酸亚油酯 (18)、阿魏酸油酯 (19)、阿魏酸二十八醇酯 (20)、*E-p*-香豆醇乙醚 (21)、5-烯丙基-2,3-二甲氧基苯酚 (22)、(-)-丁香脂素 (23)、(-)-去氢双松柏醇 (24)、(-)-蛇菰宁 (25)、霉酚酸 (26)、霉酚酸甲酯 (27)、 β -谷甾醇 (28)、 β -谷甾醇棕榈酸酯 (29)、豆甾-4-烯-3-酮 (30)、白桦脂醇 (31)、白桦脂酸 (32)、羽扇豆醇 (33)、对羟基苯甲醛 (34)、对羟基苯甲酸 (35)、对羟基苯甲酸甲酯 (36)、香草醛 (37)、香草酸 (38)、3,4,5-三甲氧基苯甲酸 (39)、硬脂酸 (40)、硬脂酸甲酯 (41)、单棕榈酸甘油酯 (42)、尿嘧啶 (43)、烟酰胺 (44)、(-)-2-(2-羟基丙酰胺基)苯甲酰胺 (45)、对苯二甲酸二丁酯 (46)、脱落酸 (47)。在抗炎活性评价实验中, 化合物 6、7、9、14、21、24、25、46 对 NO 生成具有抑制作用。结论 首次从红芪中分离得到 31 个化合物, 分别是化合物 1、4、5、8~12、15、17~22、24~27、29~31、34~37、39、44~47, 其中, 化合物 17 为首次从自然界分离得到, 对其核磁数据进行了补充; 此外, 化合物 7、24、25 对 NO 具有显著抑制作用, 与阳性对照槲皮素 (20 $\mu\text{g/mL}$) 相比, 具有较好的抗炎活性。

关键词: 红芪; 抗炎活性; 美迪紫檀素; 阿魏酰氧基棕榈酸甲酯; 去氢双松柏醇; 蛇菰宁

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)19-6482-14

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.19.004

Chemical constituents from *Hedysari Radix*

WU Yangyang, LI Jianglong, BAI Yuwei, YANG Zhigang

School of Pharmacy, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents and anti-inflammatory activity of *Hedysari Radix*. **Methods** Separation and purification were carried out using chromatographic techniques such as silica gel, ODS, HPLC and recrystallization. The structure of the compounds was identified using spectroscopic methods such as MS and NMR and in combination with literature data, and anti-inflammatory activity was evaluated using the lipopolysaccharide induced *in vitro* inflammatory model of RAW264.7 mouse monocyte-macrophage cells. **Results** A total of 47 chemical constituents were isolated and identified from ethyl acetate site of *Hedysari Radix*, namely: daidzein (1), calycosin (2), formononetin (3), 6''-O-acetylononin (4), 6,3'-dimethoxy-7,5'-dihydroxyisoflavone (5), 4',7-dihydroxyflavone (6), (-)-medicarpin (7), 11b-hydroxy-11b,1-dihydromedicarpin (8), sulfurein (9), *p*-coumaric acid (10), 3,4-dimethoxycinnamic acid (11), 3,4,5-trimethoxycinnamic acid (12), methyl 3,4,5-trimethoxycinnamate (13), ferulic acid (14), methyl ferulate (15), hexadecyl ferulate (16), methyl ω -feruloyloxypalmitate (17), linoleyl ferulate (18), oleyl ferulate (19), octacosanol ferulate (20), *E-p*-coumaryl alcohol γ -O-methyl ether (21), 5-allyl-2,3-dimethoxyphenol (22), (-)-syringaresinol (23), (-)-dehydrodiconiferyl alcohol (24), (-)-balanophonin (25), mycophenolic acid (26), methyl mycophenolate (27), β -sitosterol (28), β -Sitosterol palmitate (29), stigmast-4-en-3-one (30), betulin (31), betulinic acid (32), lupeol (33), 4-hydroxybenzaldehyde (34), 4-

收稿日期: 2024-04-07

基金项目: 甘肃省科技计划项目 (22CX8NA003); 甘肃省药品监督管理局科研项目 (2020GSMMPA-KL11, 2024GSMMPA-KL08)

作者简介: 吴洋洋 (1998—), 男, 硕士研究生, 从事天然药物化学研究。E-mail: 319029746@qq.com

*通信作者: 杨志刚, 教授, 博士研究生导师, 从事中药药效物质研究。E-mail: yangzg@lzu.edu.cn

hydroxybenzoic acid (35), methyl 4-hydroxybenzoate (36), vanillin (37), vanillic acid (38), 3,4,5-trimethoxybenzoic acid (39), stearic acid (40), methyl stearate (41), monopalmitolein (42), uracil (43), niacinamide (44), (-)-2-(2-hydroxy propanamido) benzamide (45), dibutyl terephthalate (46), abscisic acid (47). In the anti-inflammatory activity evaluation assay, compounds 6, 7, 9, 14, 21, 24, 25, 46 showed inhibitory effects on NO production. **Conclusion** Compounds 1, 4, 5, 8—12, 15, 17—22, 24—27, 29—31, 34—37, 39, 44—47, totaling 31 compounds, were isolated from *Hedysari Radix* for the first time. Among them, compound 17 was isolated from nature for the first time and its NMR data were supplemented. In addition, compounds 7, 24, and 25 showed significant inhibition of NO and better anti-inflammatory activity compared to the positive control quercetin (20 $\mu\text{g/mL}$) at the same concentration.

Key words: *Hedysari Radix*; anti-inflammatory activity; medicarpin; methyl ω -feruloyloxypalmitate; dehydrodiconiferyl alcohol; balanophonin

红芪为豆科植物多序岩黄芪 *Hedysarum polybotrys* Hand. -Mazz. 的干燥根, 性温、味甘, 具有补气升阳、固表止汗、利水消肿、生津养血的功效, 临床主要用于气虚乏力、食少便溏、中气下陷、久泻脱肛、便血崩漏等症状^[1]。红芪最早可见于《本草经集注》: “有赤色者, 可作膏贴用”^[2]。红芪主要含有多糖类、黄酮类、苯丙素类、三萜及甾体类等化学成分, 具有抗炎、免疫调节、抗肿瘤、抗氧化等药理作用^[3]。以红芪为主要原料的红芪口服液, 可用于治疗气虚乏力、心悸失眠等症。目前, 国内外对红芪的研究主要集中于红芪总提取物及其多糖, 对其小分子化学成分研究较少。

为了更好地阐明红芪药理作用的物质基础, 促进红芪资源的开发利用, 本研究对红芪 80% 甲醇提取物的醋酸乙酯部位进行研究, 分离鉴定出了 47 个化合物, 分别为大豆苷元 (daidzein, 1)、毛蕊异黄酮 (calycosin, 2)、芒柄花素 (formononetin, 3)、6''-O-乙酰基芒柄花苷 (6''-O-acetylononin, 4)、6,3'-二甲氧基-7,5'-二羟基异黄酮 (6,3'-dimethoxy-7,5'-dihydroxyisoflavone, 5)、7,4'-二羟基黄酮 (4',7'-dihydroxyflavone, 6)、(-)-美迪紫檀素 [(-)-medicarpin, 7]、11b-羟基-11b,1-二氢美迪紫檀素 (11b-hydroxy-11b,1-dihydromedicarpin, 8)、硫黄菊素 (sulfurein, 9)、对羟基肉桂酸 (*p*-coumaric acid, 10)、3,4-二甲氧基肉桂酸 (3,4-dimethoxycinnamic acid, 11)、3,4,5-三甲氧基肉桂酸 (3,4,5-trimethoxycinnamic acid, 12)、3,4,5-三甲氧基肉桂酸甲酯 (methyl 3,4,5-trimethoxycinnamate, 13)、阿魏酸 (ferulic acid, 14)、阿魏酸甲酯 (methyl ferulate, 15)、阿魏酸十六醇酯 (hexadecyl ferulate, 16)、阿魏酰氧基棕榈酸甲酯 (methyl ω -feruloyloxypalmitate, 17)、阿魏酸亚油酯 (linoleyl ferulate, 18)、阿魏酸油酯 (oleyl ferulate, 19)、阿魏酸二十八醇酯 (octacosanol ferulate, 20)、*E-p*-香豆醇乙醚 (*E*-

p-coumaryl alcohol γ -O-methyl ether, 21)、5-烯丙基-2,3-二甲氧基苯酚 (5-allyl-2,3-dimethoxyphenol, 22)、(-)-丁香脂素 [(-)-syringaresinol, 23]、(-)-去氢双松柏醇 [(-)-dehydrodiconiferyl alcohol, 24]、(-)-蛇菰宁 [(-)-balanophonin, 25]、霉酚酸 (mycophenolic acid, 26)、霉酚酸甲酯 (methyl mycophenolate, 27)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 28)、 β -谷甾醇棕榈酸酯 (β -sitosterol palmitate, 29)、豆甾-4-烯-3-酮 (stigmast-4-en-3-one, 30)、白桦脂醇 (betulin, 31)、白桦脂酸 (betulinic acid, 32)、羽扇豆醇 (lupeol, 33)、对羟基苯甲醛 (4-hydroxybenzaldehyde, 34)、对羟基苯甲酸 (4-hydroxybenzoic acid, 35)、对羟基苯甲酸甲酯 (methyl 4-hydroxybenzoate, 36)、香草醛 (vanillin, 37)、香草酸 (vanillic acid, 38)、3,4,5-三甲氧基苯甲酸 (3,4,5-trimethoxybenzoic acid, 39)、硬脂酸 (stearic acid, 40)、硬脂酸甲酯 (methyl stearate, 41)、单棕榈酸甘油酯 (monopalmitolein, 42)、尿嘧啶 (uracil, 43)、烟酰胺 (niacinamide, 44)、(-)-2-(2-羟基丙酰胺基) 苯甲酰胺 [(-)-2-(2-hydroxy propanamido) benzamide, 45]、对苯二甲酸二丁酯 (dibutyl terephthalate, 46)、脱落酸 (abscisic acid, 47)。首次从红芪中分离得到 31 个化合物, 分别是化合物 1、4、5、8~12、15、17~22、24~27、29~31、34~37、39、44~47。其中, 化合物 17 为首次从自然界分离得到, 对其核磁数据进行了补充。在抗炎活性评价实验中, 化合物 6、7、9、14、21、24、25、46 对 NO 生成具有抑制作用, 其中, 化合物 7、24、25 对 NO 具有显著抑制作用, 具有较好的抗炎活性。

1 仪器与材料

NewstyleTM-NP700 半制备型高效液相色谱仪 (江苏汉邦); COSMOSIL 5C₁₈-MS II 制备型色谱柱 (250 mm $\times$ 10 mm, 10 μm , Nacalai tesque, Inc.);

COSMOSIL 5C₁₈- π NAP 制备型色谱柱 (250 mm×10 mm, 10 μ m, Nacalai tesque, Inc.); AVANCE AV III-400 核磁共振波谱仪 (瑞士布鲁克公司); SGW-531 全自动旋光仪 (上海仪电物光有限公司); 硅胶柱色谱填料 (100~200、200~300 目, 青岛海洋化工有限公司); ODS 柱色谱填料 (75C₁₈-OPN, 50 μ m, Nacalai tesque, Inc.); HSGF₂₅₄ 薄层色谱硅胶预制板 (烟台市化学工业研究所); 石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、丙酮、甲醇、乙腈为分析纯。

红芪于 2020 年 11 月从甘肃省陇南市购买, 由兰州大学药学院杨志刚教授鉴定为豆科植物多序岩黄芪 *H. polybotrys* Hand.-Mazz. 的根。

2 方法

2.1 提取与分离

称取干燥后的红芪 8.7 kg, 剪碎, 10 倍体积的 80% 甲醇浸泡过夜, 超声提取 2 h, 重复 3 次, 合并滤液, 减压浓缩至无甲醇味, 经水分散后, 用醋酸乙酯萃取, 得到醋酸乙酯萃取部位 (84.85 g)。

醋酸乙酯萃取部位, 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 得到 13 个流分 (Fr. A~M)。

Fr. A (10.8 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮系统 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 得到 Fr. A1~A9。Fr. A2 (4.5 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (70:30 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. A2A~A2F。Fr. A2F 中有结晶析出, 以石油醚-醋酸乙酯重结晶, 得化合物 **41** (300 mg)。Fr. A3 (1.2 g) 中有结晶析出, 抽滤, 以石油醚-醋酸乙酯重结晶, 得化合物 **40** (232 mg)。Fr. A3 滤液浓缩, 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (70:30 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. A3A~A3G; Fr. A3B (326.8 mg) 经半制备液相色谱 (76% 甲醇), 得到化合物 **46** (69.8 mg, t_R =18.0 min)。Fr. A4 (1.5 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (70:30 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. A4A~A4G。Fr. A4A (60 mg) 经半制备液相色谱 (60% 甲醇), 得到化合物 **22** (16.9 mg, t_R =11.6 min)。Fr. A4E (72 mg) 中有结晶析出, 以醋酸乙酯-甲醇重结晶, 得化合物 **33** (12.0 mg)。Fr. A4F (742.3 mg) 中有结晶析出, 以石油醚-醋酸乙酯重结晶, 得化合物 **30** (14.1 mg)。Fr. A6 (1.1 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水系统 (70:30 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. A6A~A6F。Fr. A6D (417 mg) 中有结晶析出, 以醋酸乙酯-甲醇重结晶, 得化合物 **20** (30.6 mg)。Fr. A6D 滤液浓缩, 经半制

备 HPLC (97% 甲醇), 得到化合物 **18** (43.7 mg, t_R =12.7 min)。Fr. A7 (725 mg) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水系统 (70:30 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. A7A~A7H。Fr. A7A 经半制备 HPLC (60% 甲醇), 得到化合物 **21** (2.0 mg, t_R =7.2 min)。

Fr. B (2.1 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (60:40 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. B1~B8。Fr. B1 (251 mg) 中有结晶析出, 以石油醚-醋酸乙酯重结晶, 得到化合物 **29** (8.8 mg)。Fr. B4 (751 mg) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (20:80 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. B4A~B4F。Fr. B4F 经半制备 HPLC (92% 乙腈), 得到化合物 **16** (14.1 mg, t_R =37.0 min) 和 **19** (59.3 mg, t_R =23.2 min)。Fr. B5 (453 mg) 中有结晶析出, 以石油醚-醋酸乙酯重结晶, 得到化合物 **28** (62.5 mg)。

Fr. C (8.0 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 得到 Fr. C1~C9。Fr. C1 (1.1 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (40:60 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. C1A~C1L。Fr. C1C 经半制备 HPLC (18% 乙腈), 得到化合物 **34** (20.7 mg, t_R =13.2 min) 和 **37** (19.2 mg, t_R =16.4 min)。Fr. C1D 经半制备 HPLC (25% 乙腈), 得到化合物 **15** (34.7 mg, t_R =47.1 min)。Fr. C1E 经半制备 HPLC (37% 乙腈), 得到化合物 **7** (54.1 mg, t_R =41.2 min) 和 **13** (45.5 mg, t_R =33.2 min)。Fr. C1I 中有结晶析出, 以醋酸乙酯-甲醇重结晶, 得到化合物 **31** (10.1 mg)。Fr. C1J 经半制备 HPLC (83% 乙腈), 得到化合物 **17** (10.3 mg, t_R =31.4 min)。Fr. C7 (2.1 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 得到 Fr. C7A~C7D。Fr. C7A (1.3 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 得到 Fr. C7A1~C7A5。Fr. C7A1 (438 mg) 中有结晶析出, 以醋酸乙酯-甲醇重结晶, 得到化合物 **32** (15.1 mg)。

Fr. E (7.5 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 得到 Fr. E1~E7。Fr. E4 (1.2 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (30:70 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. E4A~E4G。Fr. E4G 中有结晶析出, 以醋酸乙酯-甲醇重结晶, 得到化合物 **42** (8.0 mg)。Fr. E4G 滤液浓缩, 经半制备 HPLC (72% 甲醇), 得化合物 **3** (28.9 mg, t_R =12.8 min)。

Fr. F (4.7 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 得到 Fr. F1~F7。Fr.

F4 (1.9 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (50:50) 等度洗脱, 得到 Fr. F4A~F4B。Fr. F4A (0.8 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (50:50→100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. F4A1~F4A8。Fr. F4A2 (80.5 mg) 经半制备 HPLC (70%甲醇), 得到化合物 **1** (10.2 mg, $t_R=19.6$ min)。Fr. F5 (0.7 g) 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (50:50→100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. F5A~F5F。Fr. F5B (105 mg) 经半制备 HPLC (60%甲醇), 得到化合物 **2** (11.0 mg, $t_R=17.6$ min) 和 **8** (15.2 mg, $t_R=19.9$ min)。

Fr. H (2.1 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 得到 Fr. H1~H7。Fr. H4 (531 mg) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (30:70→100:0) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. H4A~H4H。Fr. H4C (51 mg) 经半制备 HPLC (30%乙腈), 得到化合物 **5** (10.1 mg, $t_R=16.4$ min)。Fr. H5 (486 mg) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (40:60→100:0) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. H5A~H5G。Fr. H5B (42 mg) 经半制备 HPLC (9%乙腈), 得到化合物 **35** (7.5 mg, $t_R=15.4$ min)。

Fr. J (3.0 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. J1~J9。Fr. J4 (70.4 mg) 经半制备 HPLC (76%甲醇), 得到化合物 **27** (11.9 mg, $t_R=8.4$ min)。Fr. J7 (2.5 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (30:70→100:0) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. J7A~J7L。Fr. J7A (120 mg) 经半制备 HPLC (16%乙腈), 得到化合物 **38** (27.2 mg, $t_R=10.6$ min)。Fr. J7B (95 mg) 经半制备 HPLC (28%乙腈), 得到化合物 **23** (15.0 mg, $t_R=14.9$ min)。Fr. J7C (43 mg) 经半制备 HPLC (25%乙腈), 得到化合物 **6** (8.3 mg, $t_R=16.2$ min)。Fr. J8 (800.0 mg) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (30:70→100:0) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. J8A~J8H。Fr. J8A (94 mg) 经半制备 HPLC (20%乙腈), 得到化合物 **10** (9.8 mg, $t_R=11.9$ min)。

Fr. K (4.7 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮系统 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. K1-K9。Fr. K3 (288.3 mg) 经半制备 HPLC (24%乙腈), 得到化合物 **12** (14.8 mg, $t_R=24.2$ min)、**36** (5.3 mg, $t_R=16.3$ min) 和 **39** (6.3 mg, $t_R=13.9$ min)。Fr. K5 (321.6 mg) 经半制备 HPLC (28%乙腈), 得到化合物 **11** (6.0 mg, $t_R=13.0$ min)、**26** (21.7 mg, $t_R=24.6$ min) 和 **47** (2.5 mg, $t_R=14.2$ min)。Fr. K6 (0.9

g) 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水 (30:70→100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. K6A~K6I。Fr. K6B (95 mg) 经半制备 HPLC (20%乙腈), 得到化合物 **14** (22.0 mg, $t_R=13.8$ min)、**24** (7.7 mg, $t_R=19.4$ min) 和 **25** (5.8 mg, $t_R=43.1$ min)。Fr. K6C (50 mg) 经半制备 HPLC (30%乙腈), 得到化合物 **9** (3.9 mg, $t_R=10.9$ min)。Fr. K7 (723 mg) 经 ODS 柱色谱分离, 甲醇-水系统 (30:70→100:0) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. K7A~K7J。Fr. K7A (106.8 mg) 经半制备 HPLC (11%乙腈), 得到化合物 **45** (4.3 mg, $t_R=21.7$ min)。

Fr. L (3.1 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 得到 Fr. L1-L6。Fr. L4 (976 mg) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (20:80→100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. L4A~L4C。Fr. L4C (74.8 mg) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (30:70→100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. L4C1~L4C5。Fr. L4C3 (15 mg) 经半制备 HPLC (60%甲醇), 得到化合物 **4** (6.7 mg, $t_R=13.2$ min)。

Fr. M (1.6 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 得到 Fr. M1-M3。Fr. M1 (200 mg) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (30:70→100:0) 梯度洗脱, 得到 Fr. M1A~M1D。Fr. M1A (55 mg) 经半制备 HPLC (1%甲醇), 得到化合物 **43** (4.6 mg, $t_R=7.2$ min) 和 **44** (12.0 mg, $t_R=9.4$ min)。

2.2 抗炎活性测定

采用脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS) 诱导的 RAW264.7 小鼠单核巨噬细胞体外炎症模型进行抗炎活性评价。

采用 MTT 实验筛查化合物对细胞活力的影响, 取对数生长期的 RAW264.7 细胞, 以 1.0×10^5 个/孔接种于 96 孔板, 每孔 200 μ L, 孵育 4 h 待细胞贴壁, 样品组加入终质量浓度为 10、20、40 μ g/mL 的化合物, 空白对照组不加药, 设置 4 个复孔, 孵育 24 h 后, 弃 100 μ L 上清并加入 10 μ L 的 MTT, 放回 CO₂ 培养箱继续孵育 4 h, 加入 100 μ L 的三液, 静置过夜, 于 570 nm 下测定吸光度 (A) 值, 按照公式计算细胞存活率。

$$\text{细胞存活率} = A_{\text{样品}} / A_{\text{空白对照}}$$

采用 NO 生成抑制实验评价化合物的抗炎活性, 取对数生长期的 RAW264.7 细胞, 以 1.0×10^5 个/孔接种于 96 孔板, 每孔 200 μ L, 孵育 4 h 待细胞贴壁, 样品组加入终质量浓度为 10、20、40 μ g/mL

的化合物, 阳性组加入终质量浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 的槲皮素, 空白对照组不加药, 模型组加入终质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的 LPS, 给药 0.5 h 后, 样品组和阳性组加入终质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的 LPS, 孵育 24 h, 取上清 100 μL , 加入 Griess 试剂, 10 min 后于 540 nm 下测定 A 值。

$$\text{NO 抑制率} = (A_{\text{模型}} - A_{\text{样品}}) / (A_{\text{模型}} - A_{\text{空白对照}})$$

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **17**: 白色粉末。高分辨质谱显示该化合物的准分子离子峰为 m/z 485.2872 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, (计算值为 485.2874), 结合 ^{13}C -NMR 数据推测其分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_6$ 。在 ^1H -NMR 谱 (表 1) 中, 存在 1 组 ABX 系统 δ_{H} 7.07 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 7.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.91 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 1 组反式双键质子信号 δ_{H} 7.60 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.29 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 1 个甲氧基质子信号 δ_{H} 3.92 (3H, s, 3-OCH₃), 以上氢信号为阿魏酸结构特征信号, 提示该化合物为阿魏酸类衍生物, 除此外, 还存在 1 个甲氧基质子信号 3.66 (3H, s, H-1''), 4 个亚甲基质子信号 δ_{H} 4.18 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 2.29 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-15'), 1.70 (2H, m, H-2'), 1.61 (2H, m, H-14'), 结合文献数据^[4]可知, 该化合物比阿魏酸十六酯多出 1 个甲氧基质子信号 3.66 (3H, s, H-1''), 2 个亚甲基质子信号 2.29 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-15'), 1.61 (2H, m, H-14'); 在 ^{13}C -NMR 谱中, 与阿魏酸十六酯相比, 该化合物多出 1 个羰基碳信号 δ_{C} 174.5 (C-16'), 2 个与氧原子相连的碳信号 δ_{C} 64.7 (C-1'), 51.5 (C-1'')。

在 HMBC 谱图 (图 1) 中, δ_{H} 7.60 (H-7) 与 δ_{C} 109.4 (C-2), 123.1 (C-6) 相关, 表明存在 1 个与苯环共轭的双键, δ_{H} 7.60 (H-7) 与 δ_{C} 167.5 (C-9) 相关, 表明存在 1 个 α, β -不饱和酯基, 这与阿魏酸结构母核相吻合; δ_{H} 4.18 (H-1') 与 δ_{C} 167.5 (C-9) 相关, 表明脂肪链与阿魏酸通过 9 位酯基相连, δ_{H} 3.66 (H-1'') 与 δ_{C} 174.5 (C-16') 相关, 表明甲氧基与脂肪链通过 16' 位酯基相连, 因此, 化合物 **17** 鉴定为阿魏酰氧基棕榈酸甲酯。

化合物 **1**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.27 (1H, s, H-2), 7.95 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.38 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (1H, dd, $J = 8.8, 1.4$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-8), 6.81 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'); ^{13}C -

表 1 化合物 **17** 的 NMR 数据 (400/100 MHz, CDCl_3)

Table 1 NMR spectroscopic data of compound **17** (400/100 MHz, CDCl_3)

碳位	δ_{H}	δ_{C}
1		127.1
2	7.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	109.4
3		148.0
4		146.9
5	6.91 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)	114.8
6	7.07 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz)	123.1
7	7.60 (1H, d, $J = 16.0$ Hz)	144.7
8	6.29 (1H, d, $J = 16.0$ Hz)	115.7
9		167.5
1'	4.18 (2H, t, $J = 6.8$ Hz)	64.7
2'	1.70 (2H, m)	29.2
3'	1.26 (2H, m)	26.1
4'	1.26 (2H, m)	29.4
5'	1.26 (2H, m)	29.6
6'~10'	1.26 (10H, m)	29.7
11'	1.26 (2H, m)	29.5
12'	1.26 (2H, m)	29.3
13'	1.26 (2H, m)	28.9
14'	1.61 (2H, m)	25.0
15'	2.29 (2H, t, $J = 7.6$ Hz)	34.2
16'		174.5
1''	3.66 (3H, s)	51.5
3-OCH ₃	3.92 (3H, s)	56.0

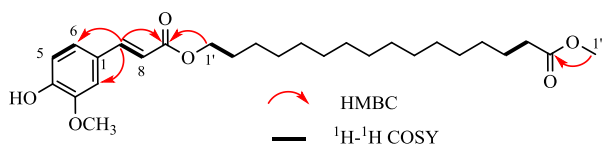


图 1 化合物 **17** 的 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 关键信号

Fig. 1 ^1H - ^1H COSY and HMBC key correlations of compound **1**

NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.6 (C-4), 163.2 (C-7), 157.5 (C-9), 157.1 (C-2), 152.7 (C-4'), 130.0 (C-2', 6'), 127.1 (C-5), 123.4 (C-3), 122.5 (C-1'), 116.2 (C-10), 115.4 (C-6), 114.9 (C-3', 5'), 102.0 (C-8)。结合文献数据^[5]分析, 鉴定化合物 **1** 为大豆苷元。

化合物 **2**: 淡黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.28 (1H, s, H-2), 7.97 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 7.06 (1H, s, H-2'), 6.95 (2H, s, H-5', 6'), 6.93 (1H, dd, $J = 8.8, 2.2$ Hz, H-6),

6.86 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 3.80 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.5 (C-4), 162.8 (C-7), 157.4 (C-9), 153.0 (C-2), 147.5 (C-4'), 146.0 (C-3'), 127.2 (C-5), 124.7 (C-1'), 123.3 (C-3), 119.7 (C-6'), 116.5 (C-10), 116.4 (C-2'), 115.2 (C-6), 111.9 (C-5'), 102.1 (C-8), 55.6 (OCH₃)。结合文献数据^[6]分析, 鉴定化合物 **2** 为毛蕊异黄酮。

化合物 **3**: 淡黄色粉末, 分子式为 C₁₆H₁₂O₄。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.79 (1H, s, OH), 8.30 (1H, s, H-2), 7.97 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.50 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.97 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.94 (1H, dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, H-6), 6.86 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 3.77 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.0 (C-4), 163.0 (C-7), 159.4 (C-4'), 157.8 (C-9), 153.5 (C-2), 130.5 (C-2', 6'), 127.7 (C-5), 124.7 (C-1'), 123.6 (C-3), 117.0 (C-10), 115.6 (C-6), 114.0 (C-3', 5'), 102.5 (C-8), 55.5 (OCH₃)。结合文献数据^[7]分析, 鉴定化合物 **3** 为芒柄花素。

化合物 **4**: 淡黄色粉末, 分子式为 C₂₄H₂₄O₁₀。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.44 (1H, s, H-2), 8.06 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.53 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.23 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 7.14 (1H, dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, H-6), 7.00 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, 3', 5'), 5.17 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 4.32 (1H, m, H-6''), 4.07 (1H, m, H-6''), 3.79 (3H, s, OCH₃), 3.74 (1H, m, H-5''), 3.25~3.15 (3H, m, H-2''~4''), 2.02 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.6 (C-4), 170.2 (C=O), 161.2 (C-7), 159.0 (C-4'), 157.0 (C-9), 153.7 (C-2), 130.1 (C-2', 6'), 126.9 (C-5), 124.0 (C-1'), 123.4 (C-3), 118.5 (C-10), 115.5 (C-6), 113.6 (C-3', 5'), 103.4 (C-8), 99.6 (C-1''), 76.2 (C-3''), 73.8 (C-5''), 73.0 (C-2''), 69.8 (C-4''), 63.3 (C-6''), 55.1 (OCH₃), 20.6 (CH₃)。结合文献数据^[8]分析, 鉴定化合物 **4** 为 6''-O-乙酰基芒柄花苷。

化合物 **5**: 白色粉末, 分子式为 C₁₇H₁₄O₆。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.26 (1H, s, H-2), 7.42 (1H, s, H-5), 7.05 (1H, s, H-4'), 6.95 (2H, s, H-2', 6'), 6.93 (1H, s, H-8), 3.87 (3H, s, 6-OCH₃), 3.79 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.1 (C-4), 153.4 (C-7), 152.6 (C-2), 151.8 (C-9), 147.4 (C-3'), 147.1 (C-6), 146.0 (C-5'), 125.0 (C-1'), 122.8 (C-3), 119.6 (C-6'), 116.4 (C-4'), 115.9 (C-10), 111.9 (C-2'), 104.6 (C-5), 102.7 (C-8), 55.8 (6-OCH₃), 55.6 (3'-

OCH₃)。结合文献数据^[9]分析, 鉴定化合物 **5** 为 6,3'-二甲氧基-7,5'-二羟基异黄酮。

化合物 **6**: 黄色粉末, 分子式为 C₁₅H₁₀O₄。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.90 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.85 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.97~6.86 (4H, m, H-3', 5', 6, 8), 6.70 (1H, s, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.2 (C-4), 162.8 (C-7), 162.3 (C-2), 160.7 (C-4'), 157.3 (C-9), 128.0 (C-2', 6'), 126.3 (C-5), 121.7 (C-1'), 115.9 (C-10), 115.8 (C-3', 5'), 114.8 (C-6), 104.4 (C-3), 102.4 (C-8)。结合文献数据^[10]分析, 鉴定化合物 **6** 为 7,4'-二羟基黄酮。

化合物 **7**: 淡黄色粉末, $[\alpha]_D^{27} -93.7$ (c 0.2, CHCl₃), 分子式为 C₁₆H₁₄O₄。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.68 (1H, s, 3-OH), 7.27 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1), 7.21 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-7), 6.49 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-2), 6.43 (2H, m, H-8, 10), 6.29 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 5.53 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-11a), 4.23 (1H, m, H-6 α), 3.69 (3H, s, 9-OCH₃), 3.59 (2H, m, H-6a, 6 β); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 160.5 (C-9), 160.3 (C-10a), 158.7 (C-3), 156.3 (C-4a), 132.0 (C-1), 125.1 (C-7), 119.4 (C-6b), 111.3 (C-11b), 109.7 (C-8), 105.9 (C-2), 102.9 (C-4), 96.3 (C-10), 78.1 (C-11a), 65.9 (C-6), 55.2 (9-OCH₃), 38.9 (C-6a)。结合文献数据^[11]分析, 鉴定化合物 **7** 为 (-)-美迪紫檀素。

化合物 **8**: 淡黄色粉末, 分子式为 C₁₆H₁₆O₅。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.22 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-7), 6.47 (1H, dd, $J = 8.2, 2.4$ Hz, H-8), 6.37 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-10), 5.24 (1H, s, H-4), 4.91 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-11a), 4.67 (1H, dd, $J = 10.8, 3.8$ Hz, H-6 α), 4.20 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-6 β), 3.90 (1H, dd, $J = 10.0, 3.8$ Hz, H-6a), 3.69 (3H, s, OCH₃), 2.72 (1H, m, H-2 α), 2.46 (1H, m, H-1 β), 2.14~2.23 (1H, m, H-1 α), 1.90~1.96 (1H, m, H-2 β); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 197.5 (C-3), 171.9 (C-4a), 160.5 (C-9), 160.0 (C-10a), 125.0 (C-8), 119.9 (C-6b), 107.5 (C-4), 107.0 (C-7), 95.2 (C-10), 82.6 (C-11a), 67.5 (C-6), 66.2 (C-11b), 55.3 (OCH₃), 39.9 (C-6a), 32.0 (C-2), 31.4 (C-1)。结合文献数据^[12]分析, 鉴定化合物 **8** 为 11b-羟基-11b,1-二氢美迪紫檀素。

化合物 **9**: 红色粉末, 分子式为 C₁₅H₁₀O₅。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.44 (1H, s, OH), 7.59 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 7.44 (1H, d, $J = 0.8$ Hz, H-2'), 7.24 (1H, dd, $J = 7.8, 0.8$ Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, $J = 8.4$

Hz, H-4), 6.74 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-7), 6.70 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-5), 6.63 (1H, s, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.0 (C-3), 167.4 (C-8), 166.2 (C-6), 147.9 (C-4'), 145.6 (C-3'), 145.5 (C-2), 125.6 (C-4), 124.4 (C-6'), 123.3 (C-1'), 117.8 (C-2'), 115.9 (C-5'), 113.0 (C-9), 112.9 (C-5), 111.8 (C-10), 98.3 (C-7)。结合文献数据分析^[13], 鉴定化合物 **9** 为硫黄菊素。

化合物 **10**: 淡黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.50 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2, 6), 7.48 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.79 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3, 5), 6.29 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.1 (C-9), 159.6 (C-4), 144.0 (C-7), 130.1 (C-2, 6), 125.3 (C-1), 115.8 (C-3, 5), 115.6 (C-8)。结合文献数据分析^[14], 鉴定化合物 **10** 为对羟基肉桂酸。

化合物 **11**: 淡黄色粉末, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.50 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.30 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 7.19 (1H, dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, H-6), 6.97 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.44 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 3.80 (3H, s, OCH_3), 3.79 (3H, s, OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.0 (C-9), 150.6 (C-3), 148.9 (C-4), 143.7 (C-7), 127.1 (C-1), 122.5 (C-6), 117.1 (C-8), 111.5 (C-5), 110.2 (C-2), 55.5 (OCH_3), 55.4 (OCH_3)。结合文献数据分析^[15], 鉴定化合物 **11** 为 3,4-二甲氧基肉桂酸。

化合物 **12**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.53 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.03 (2H, s, H-2, 6), 6.55 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 3.82 (6H, s, 3, 5- OCH_3), 3.69 (3H, s, 4- OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.7 (C-9), 153.0 (C-3, 5), 143.9 (C-7), 139.2 (C-4), 129.9 (C-1), 118.7 (C-8), 105.7 (C-2, 6), 60.0 (3, 5- OCH_3), 56.0 (4- OCH_3)。结合文献数据分析^[16], 鉴定化合物 **12** 为 3,4,5-三甲氧基肉桂酸。

化合物 **13**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.57 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.72 (2H, s, H-2, 6), 6.32 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 3.85 (9H, d, $J = 2.6$ Hz, 3, 5- OCH_3 , COOCH_3), 3.77 (3H, s, 4- OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.3 (C-9), 153.4 (C-3, 5), 144.8 (C-7), 140.1 (C-4), 129.9 (C-1), 117.0 (C-8), 105.2 (C-2, 6), 60.9 (4- OCH_3), 56.1 (3, 5- OCH_3), 51.7 ($-\text{COOCH}_3$)。结合文献数据^[17]分

析, 鉴定化合物 **13** 为 3,4,5-三甲氧基肉桂酸甲酯。

化合物 **14**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.31 (1H, s, OH), 7.49 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.27 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.08 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.36 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 3.81 (3H, s, OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.0 (C-9), 149.1 (C-3), 147.9 (C-4), 144.4 (C-7), 125.8 (C-1), 122.8 (C-6), 115.7 (C-8), 115.5 (C-5), 111.1 (C-2), 55.7 (OCH_3)。结合文献数据分析^[18], 鉴定化合物 **14** 为阿魏酸。

化合物 **15**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.61 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.05 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 7.00 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.90 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 6.28 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 3.89 (3H, s, 3- OCH_3), 3.78 (3H, s, $-\text{COOCH}_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.8 (C-9), 148.1 (C-3), 146.9 (C-4), 145.0 (C-7), 127.0 (C-1), 123.0 (C-6), 115.2 (C-8), 114.9 (C-5), 109.6 (C-2), 56.0 (3- OCH_3), 51.6 ($-\text{COOCH}_3$)。结合文献数据分析^[19], 鉴定化合物 **15** 为阿魏酸甲酯。

化合物 **16**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.61 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.07 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 7.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.91 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.29 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 4.18 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 3.92 (3H, s, OCH_3), 1.68 (2H, m, H-2'), 1.25 (26H, s, H-3'~15'), 0.87 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-16'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.3 (C-9), 147.9 (C-3), 146.7 (C-4), 144.6 (C-7), 127.0 (C-1), 123.0 (C-6), 115.7 (C-8), 114.7 (C-5), 109.37 (C-2), 64.6 (C-1'), 55.9 (OCH_3), 31.9 (C-14'), 29.6~29.3 (C-4'~13'), 28.7 (C-2'), 26.0 (C-3'), 22.6 (C-15'), 14.0 (C-16')。结合文献数据分析^[4], 鉴定化合物 **16** 为阿魏酸十六酯。

化合物 **18**: 淡黄色油状物, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.53 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.30 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 7.08 (1H, dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.44 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 5.30 (4H, m, H-9', 10', 12', 13'), 4.09 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1'), 3.81 (3H, s, OCH_3), 2.71 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-11'), 1.99 (4H, m, H-8', 14'), 1.61 (2H, q, $J = 6.9$ Hz, H-2'), 1.26 (16H, m, H-3'~7', 15'~17'), 0.83 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-18'); ^{13}C -NMR

(100 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.6 (C-9), 149.3 (C-3), 147.9 (C-4), 144.9 (C-7), 129.6 (C-9', 13'), 127.7 (C-10'), 127.7 (C-12'), 125.5 (C-1), 123.0 (C-6), 115.4 (C-5), 114.4 (C-8), 111.0 (C-2), 63.6 (C-1'), 55.6 (OCH₃), 30.9 (C-16'), 29.0~28.3 (C-2', 4', 5', 6', 7', 15'), 26.6 (C-8', 14'), 25.5 (C-3'), 25.2 (C-11'), 22.0 (C-17'), 13.9 (C-18'). 结合文献数据^[20]分析, 鉴定化合物 **18** 为阿魏酸亚油酯。

化合物 **19**: 白色固体, 分子式为 C₂₈H₄₄O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.60 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.05 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 7.01 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.90 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.28 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 5.34 (2H, m, H-9', 10'), 4.18 (2H, t, J = 6.8 Hz, H-1'), 3.89 (3H, s, OCH₃), 2.01 (4H, m, H-8', 11'), 1.69 (2H, m, 2H), 1.26 (16H, s, H-6', 7', 12'~17'), 0.87 (3H, t, J = 6.6 Hz, H-18'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 167.4 (C-9), 148.1 (C-3), 146.9 (C-4), 144.7 (C-7), 130.0 (C-10'), 129.8 (C-9'), 127.0 (C-1), 123.0 (C-6), 115.6 (C-8), 114.9 (C-5), 109.5 (C-2), 64.6 (C-1'), 55.9 (OCH₃), 31.9 (C-16'), 29.8~29.2 (C-4'~7', C-12', 15'), 28.8 (C-2'), 27.2 (C-8'), 27.2 (C-11'), 26.0 (C-3'), 22.7 (C-17'), 14.1 (C-18')。结合文献数据^[21]分析, 鉴定化合物 **19** 为阿魏酸油酯。

化合物 **20**: 白色粉末, 分子式为 C₃₈H₆₆O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.61 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.07 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 7.03 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.91 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.29 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 5.97 (1H, s, OH), 4.19 (2H, t, J = 6.8 Hz, H-1'), 3.92 (3H, s, OCH₃), 1.69 (2H, m, H-2'), 1.26 (50H, s, H-3'~27'), 0.88 (3H, t, J = 6.6 Hz, H-28'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 167.5 (C-9), 148.0 (C-3), 146.8 (C-4), 144.7 (C-7), 127.1 (C-1), 123.1 (C-6), 115.7 (C-8), 114.8 (C-5), 109.4 (C-2), 64.7 (C-1'), 56.0 (OCH₃), 32.0 (C-2'), 29.8~29.4 (C-4'~25'), 28.9 (C-26'), 26.1 (C-3'), 22.8 (C-27'), 14.2 (C-28')。结合文献数据^[22]分析, 鉴定化合物 **20** 为阿魏酸二十八烷醇酯。

化合物 **21**: 淡黄色粉末, 分子式为 C₁₀H₁₂O₂。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.26 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.72 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.48 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-1'), 6.09 (1H, dt, J = 16.0, 6.2 Hz, H-2'), 3.98 (2H, d, J = 6.2 Hz, H-3'), 3.25 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.9 (C-4), 132.2

(C-1'), 128.0 (C-2, 6), 127.6 (C-1), 123.0 (C-2'), 115.9 (C-3, 5), 72.9 (C-3'), 57.5 (OCH₃)。结合文献数据^[23]分析, 鉴定化合物 **21** 为 *E-p*-香豆醇乙醚。

化合物 **22**: 淡黄色粉末, 分子式为 C₁₁H₁₄O₃。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.30 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-4), 5.93 (1H, dt, J = 17.0, 6.8 Hz, H-2'), 5.10 (2H, m, H-3'), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.85 (3H, s, 2-OCH₃), 3.29 (2H, d, J = 6.8 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 152.3 (C-3), 149.2 (C-1), 137.2 (C-2'), 136.5 (C-5), 133.9 (C-2), 116.0 (C-3'), 108.2 (C-4), 104.5 (C-6), 61.08 (2-OCH₃), 55.9 (3-OCH₃), 40.4 (C-1')。结合文献数据^[24]分析, 鉴定化合物 **22** 为 5-烯丙基-2,3-二甲氧基苯酚。

化合物 **23**: 淡黄色粉末, [α]_D²⁷ -10.5 (c 1.4, CHCl₃), 分子式为 C₂₂H₂₆O₈。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.58 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 5.55 (2H, s, 4-OH, 4'-OH), 4.73 (2H, d, J = 4.2 Hz, H-7, 7'), 4.28 (2H, m, H-9b, 9b'), 3.91 (2H, m, H-9a, 9a'), 3.89 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃), 3.09 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 147.2 (C-3, 3', 5, 5'), 134.3 (C-4, 4'), 132.1 (C-1, 1'), 102.7 (C-2, 2', 6, 6'), 86.1 (C-7, 7'), 71.9 (C-9, 9'), 56.4 (3, 3', 5, 5'-OCH₃), 54.4 (C-8, 8')。结合文献数据^[25]分析, 鉴定化合物 **23** 为 (-)-丁香脂素。

化合物 **24**: 淡黄色粉末, [α]_D²⁷ -20.1 (c 0.7, CHCl₃), 分子式为 C₂₀H₂₂O₆。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.95 (1H, s, H-6), 6.93 (1H, s, H-2), 6.92 (1H, s, H-2'), 6.76 (2H, s, H-5', 6'), 6.47 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.22 (1H, dt, J = 16.0, 5.4 Hz, H-8), 5.46 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-7'), 4.09 (2H, d, J = 5.4 Hz, H-9), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.75 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.63 (2H, m, H-9'), 3.45 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.5 (C-3), 147.1 (C-4'), 146.4 (C-4), 143.7 (C-3'), 132.3 (C-1), 130.5 (C-5'), 129.5 (C-1'), 129.0 (C-7), 128.0 (C-8), 118.5 (C-6), 115.3 (C-5), 114.9 (C-6'), 110.3 (C-2, 2'), 87.2 (C-7'), 62.9 (C-9), 61.7 (C-9'), 55.7 (3-OCH₃), 55.6 (3'-OCH₃), 53.0 (C-8')。结合文献数据^[26]分析, 鉴定化合物 **24** 为 (-)-去氢双松柏醇。

化合物 **25**: 黄色油状液体, [α]_D²⁷ -16.2 (c 0.7, CHCl₃), 分子式为 C₂₀H₂₀O₆。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.60 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-9), 7.65 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 7.32 (2H, s, H-2, 6), 6.93 (1H, s, H-2'), 6.76 (3H, m, H-8, 5', 6'), 5.57 (1H, d, J = 6.8 Hz,

H-7'), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.75 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.68 (2H, m, H-9'), 3.52 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 194.0 (C-9), 154.0 (C-7), 150.7 (C-4), 147.6 (C-3'), 146.6 (C-4'), 144.1 (C-3), 131.7 (C-1'), 130.1 (C-5), 127.7 (C-1), 126.1 (C-8), 118.9 (C-6'), 118.7 (C-6), 115.3 (C-5'), 112.5 (C-2), 110.4 (C-2'), 88.1 (C-7'), 63.0 (C-9'), 55.8 (3-OCH₃), 55.6 (3'-OCH₃), 52.4 (C-8)。结合文献数据^[27]分析, 鉴定化合物 **25** 为 (-)-蛇菰宁。

化合物 **26**: 白色粉末, 分子式为 C₁₇H₂₀O₆。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.23 (2H, s, H-3), 5.13 (1H, t, *J* = 6.8 Hz, H-2'), 3.69 (3H, s, H-9), 3.29 (2H, d, *J* = 6.8 Hz, H-1'), 2.25 (2H, t, *J* = 6.8 Hz, H-5'), 2.15 (2H, t, *J* = 6.8 Hz, H-4'), 2.08 (3H, s, H-8), 1.73 (3H, s, 3'-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 174.0 (5'-COOH), 170.1 (C-1), 162.6 (C-5), 152.7 (C-7), 145.7 (C-3a), 133.6 (C-3'), 122.6 (C-2'), 122.4 (C-6), 115.9 (C-4), 106.9 (C-7a), 68.6 (C-3), 60.6 (C-9), 34.1 (C-4'), 32.5 (C-5'), 22.4 (C-1'), 16.0 (3'-CH₃), 11.0 (C-8)。结合文献数据^[28]分析, 鉴定化合物 **26** 为霉酚酸。

化合物 **27**: 白色粉末, 分子式为 C₁₈H₂₂O₆。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.56 (1H, s, 7-OH), 5.13 (1H, t, *J* = 6.8 Hz, H-2'), 5.09 (2H, s, H-3), 3.65 (3H, s, H-9), 3.51 (3H, s, H-1'), 3.28 (2H, d, *J* = 6.8 Hz, H-1'), 2.29 (2H, t, *J* = 6.8 Hz, H-5'), 2.20 (2H, t, *J* = 6.8 Hz, H-4'), 2.04 (3H, s, H-8), 1.69 (3H, s, 3'-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 173.9 (5'-COOCH₃), 173.0 (C-1), 163.8 (C-5), 153.7 (C-7), 144.1 (C-3a), 134.2 (C-3'), 122.8 (C-2'), 122.2 (C-6), 116.8 (C-4), 106.4 (C-7a), 70.1 (C-3), 61.1 (C-9), 51.6 (C-1'), 34.7 (C-4'), 33.0 (C-5'), 22.7 (C-1'), 16.2 (3'-CH₃), 11.7 (C-8)。结合文献数据^[29]分析, 鉴定化合物 **27** 为霉酚酸甲酯。

化合物 **28**: 白色粉末, 分子式为 C₂₉H₅₀O。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.34 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, H-6), 3.51 (1H, m, H-3), 2.27 (2H, m, H-4), 1.83 (3H, m, H-1a, 2a, 7a), 0.67 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 71.9 (C-3), 56.9 (C-14), 56.2 (C-17), 50.3 (C-9), 46.0 (C-24), 42.4 (C-4), 42.4 (C-13), 39.9 (C-16), 37.4 (C-1), 36.6 (C-20), 36.3 (C-10), 34.1 (C-22), 32.0 (C-7, 8), 31.8 (C-2), 29.3 (C-25), 28.4 (C-12), 26.3 (C-23), 24.4 (C-15), 23.2 (C-28), 21.2 (C-11), 19.9 (C-27), 19.54 (C-19), 19.2 (C-26), 18.9 (C-21), 12.1 (C-18), 12.0 (C-29)。结合文献

数据^[30]分析, 鉴定化合物 **28** 为 β-谷甾醇。

化合物 **29**: 白色粉末, 分子式为 C₄₅H₈₀O₂。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.37 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, H-6), 4.61 (1H, m, H-3), 2.30 (2H, m, H-2'), 1.02 (3H, s, H-19), 0.67 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 37.1 (C-1), 27.9 (C-2), 73.8 (C-3), 38.3 (C-4), 139.8 (C-5), 122.7 (C-6), 32.0 (C-7), 32.0 (C-8), 50.1 (C-9), 36.7 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.4 (C-13), 56.8 (C-14), 24.4 (C-15), 28.4 (C-16), 56.1 (C-17), 12.0 (C-18), 19.4 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 34.1 (C-22), 26.2 (C-23), 46.0 (C-24), 29.2 (C-25), 19.9 (C-26), 19.1 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29), 173.4 (C-1'), 34.8 (C-2'), 25.2 (C-3'), 29.4 (C-4'), 29.3 (C-5'), 29.5 (C-6'), 29.6 (C-7'), 29.7 (C-8'), 29.8 (C-9'), 29.8 (C-10'), 29.8 (C-11'), 29.8 (C-12', 13'), 32.0 (C-14'), 22.8 (C-15'), 14.3 (C-16')。结合文献数据^[31]分析, 鉴定化合物 **29** 为 β-谷甾醇棕榈酸酯。

化合物 **30**: 白色粉末, 分子式为 C₂₉H₄₈O。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.72 (1H, s, H-4), 1.18 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-21), 0.82 (9H, m, H-26, 27, 29), 0.71 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 199.7 (C-3), 171.7 (C-5), 123.8 (C-4), 56.1 (C-14), 56.0 (C-17), 53.9 (C-9), 45.9 (C-24), 42.5 (C-13), 39.7 (C-12), 38.7 (C-10), 36.2 (C-20), 35.8 (C-1), 35.7 (C-8), 34.1 (C-22), 34.0 (C-7), 33.1 (C-6), 32.2 (C-2), 29.3 (C-23), 28.3 (C-16), 26.2 (C-25), 24.3 (C-15), 23.2 (C-28), 21.1 (C-11), 19.9 (C-27), 19.1 (C-19), 18.8 (C-21), 17.5 (C-26), 12.1 (C-18), 12.1 (C-29)。结合文献数据^[32]分析, 鉴定化合物 **30** 为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **31**: 白色粉末, 分子式为 C₃₀H₅₀O₂。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.68 (1H, s, H-29a), 4.58 (1H, s, H-29b), 3.80 (1H, dd, *J* = 10.8, 1.8 Hz, H-28a), 3.33 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-28b), 3.18 (1H, dd, *J* = 11.2, 5.0 Hz, H-3), 2.38 (1H, td, *J* = 11.0, 5.8 Hz, H-19), 1.68 (3H, s, H-30), 1.02 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-25), 0.76 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 150.6 (C-20), 109.8 (C-29), 79.1 (C-3), 60.6 (C-28), 55.4 (C-5), 50.5 (C-9), 48.9 (C-18), 47.9 (C-17), 47.9 (C-19), 42.8 (C-14), 41.0 (C-8), 39.0 (C-4), 38.8 (C-1), 37.4 (C-13), 37.3 (C-10), 34.3 (C-7), 34.1 (C-22), 29.8 (C-21), 29.3 (C-16), 28.1 (C-23), 27.5 (C-2), 27.1 (C-15), 25.3 (C-12), 20.9 (C-11), 19.2 (C-30), 18.4 (C-6), 16.2 (C-25),

16.1 (C-26), 15.5 (C-24), 14.9 (C-27)。结合文献数据^[33]分析, 鉴定化合物 **31** 为白桦脂醇。

化合物 **32**: 白色粉末, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.68 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-29a), 4.56 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-29b), 3.16 (1H, s, H-3), 1.64 (3H, s, H-30), 0.92 (3H, s, H-26), 0.86 (6H, s, H-23, 27), 0.76 (3H, s, H-25), 0.64 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.2 (C-28), 150.3 (C-20), 109.6 (C-29), 76.7 (C-3), 55.4 (C-5), 54.9 (C-17), 49.9 (C-9), 48.5 (C-18), 46.6 (C-19), 42.0 (C-14), 40.2 (C-8), 38.5 (C-4), 38.2 (C-1), 37.6 (C-13), 36.7 (C-22), 36.3 (C-10), 33.9 (C-7), 31.7 (C-16), 30.1 (C-15), 29.2 (C-21), 28.1 (C-23), 27.1 (C-2), 25.0 (C-12), 20.4 (C-11), 18.9 (C-30), 17.9 (C-6), 15.9 (C-26), 15.8 (C-25), 15.7 (C-24), 14.4 (C-27)。结合文献数据^[34]分析, 鉴定化合物 **32** 为白桦脂酸。

化合物 **33**: 白色粉末, 分子式为 $C_{30}H_{50}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.68 (1H, s, H-29a), 4.56 (1H, s, H-29b), 3.18 (1H, dt, $J = 10.6, 5.0$ Hz, H-3), 1.03 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-27), 0.83 (3H, s, H-25), 0.79 (3H, s, H-28), 0.76 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 151.1 (C-20), 109.4 (C-29), 79.1 (C-3), 55.4 (C-5), 50.5 (C-9), 48.4 (C-18), 48.1 (C-19), 43.1 (C-17), 42.9 (C-14), 40.9 (C-8), 40.1 (C-22), 39.0 (C-4), 38.8 (C-1), 38.2 (C-13), 37.3 (C-10), 35.7 (C-16), 34.4 (C-7), 30.0 (C-21), 28.1 (C-23), 27.6 (C-2), 27.5 (C-15), 25.2 (C-12), 21.0 (C-11), 19.4 (C-30), 18.4 (C-6), 18.1 (C-28), 16.2 (C-25), 16.1 (C-26), 15.5 (C-24), 14.7 (C-27)。结合文献数据^[35]分析, 鉴定化合物 **33** 为羽扇豆醇。

化合物 **34**: 淡黄色粉末, 分子式为 $C_7H_6O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.78 (1H, s, H-7), 7.75 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.92 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 190.9 (C-7), 163.4 (C-1), 132.1 (C-3, 5), 128.3 (C-4), 115.9 (C-2, 6)。结合文献数据^[36]分析, 鉴定化合物 **34** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **35**: 白色粉末, 分子式为 $C_7H_6O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.78 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.3 (C-7), 161.5 (C-4), 131.4 (C-2, 6), 121.7 (C-1), 115.0 (C-3, 5)。结合文献数据^[37]分析, 鉴定化合物 **35** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **36**: 白色粉末, 分子式为 $C_8H_8O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.80 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 3.78 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.0 (C-7), 162.1 (C-4), 131.3 (C-2, 6), 120.0 (C-1), 115.3 (C-3, 5), 51.5 (OCH₃)。结合文献数据^[38]分析, 鉴定化合物 **36** 为对羟基苯甲酸甲酯。

化合物 **37**: 白色粉末, 分子式为 $C_8H_8O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.76 (1H, s, H-7), 7.41 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6), 7.38 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.96 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 3.84 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 190.9 (C-7), 153.1 (C-4), 148.1 (C-3), 128.6 (C-1), 126.0 (C-6), 115.4 (C-5), 110.7 (C-2), 55.5 (OCH₃)。结合文献数据^[39]分析, 鉴定化合物 **37** 为香草醛。

化合物 **38**: 白色粉末, 分子式为 $C_8H_8O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.45 (2H, m, H-2, 6), 6.84 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3), 3.80 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.3 (C-7), 151.1 (C-4), 147.2 (C-3), 123.5 (C-6), 121.8 (C-1), 115.0 (C-2), 112.7 (C-5), 55.5 (OCH₃)。结合文献数据^[40]分析, 鉴定化合物 **38** 为香草酸。

化合物 **39**: 白色粉末, 分子式为 $C_{10}H_{12}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.24 (2H, s, H-2, 6), 3.82 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.72 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.1 (C-7), 152.5 (C-3, 5), 141.1 (C-4), 130.2 (C-1), 106.5 (C-2, 6), 60.0 (4-OCH₃), 55.9 (3, 5-OCH₃)。结合文献数据^[41]分析, 鉴定化合物 **39** 为 3,4,5-三甲氧基苯甲酸。

化合物 **40**: 白色粉末, 分子式为 $C_{18}H_{36}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.88 (3H, t, $J = 6.4$ Hz, H-18), 1.25 (28H, m, H-4~17), 1.63 (2H, m, H-3), 2.35 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.9 (C-1), 34.1 (C-2), 32.0 (C-3), 29.7 (C-4~11), 29.6 (C-12), 29.5 (C-13), 29.4 (C-14), 29.2 (C-15), 24.8 (C-16), 22.8 (C-17), 4.2 (C-18)。结合文献数据^[42]分析, 鉴定化合物 **40** 为硬脂酸。

化合物 **41**: 白色粉末, 分子式为 $C_{19}H_{38}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.87 (3H, t, $J = 6.4$ Hz, H-18), 1.25 (28H, m, H-4~17), 1.64 (2H, m, H-3), 2.29 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 3.66 (3H, s, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.4 (C-1), 51.5 (C-1'), 34.2 (C-2), 32.0 (C-3), 29.6 (C-4~12), 29.5 (C-13), 29.4 (C-

14), 29.3 (C-15), 25.1 (C-16), 22.8 (C-17), 14.2 (C-18)。结合文献数据^[43]分析, 鉴定化合物 **41** 为硬脂酸甲酯。

化合物 **42**: 白色粉末, 分子式为 $C_{19}H_{38}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.21 (1H, dd, $J = 11.6, 4.6$ Hz, H-1a), 4.15 (1H, dd, $J = 11.6, 4.6$ Hz, H-1b), 3.94 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, m, H-3a), 3.60 (1H, m, H-3b), 2.59 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, 2-OH), 2.35 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2'), 1.64 (2H, m, H-3'), 1.26 (24H, s, H-4'~15'), 0.88 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, 16'-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.4 (C-1'), 70.4 (C-2), 65.3 (C-1), 63.4 (C-3), 34.3 (C-2'), 32.0 (C-3'), 29.8 (C-4'~9'), 29.7 (C-10'), 29.6 (C-9'), 29.5 (C-11'), 29.4 (C-12'), 29.2 (C-13'), 25.0 (C-14'), 22.8 (C-15'), 14.3 (C-16')。结合文献数据^[44]分析, 鉴定化合物 **42** 为单棕榈酸甘油酯。

化合物 **43**: 白色粉末, 分子式为 $C_4H_4N_2O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 11.02 (1H, s, NH), 7.40 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6), 5.45 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 164.3 (C-2), 151.5 (C-4), 142.2 (C-6), 100.1 (C-5)。结合文献数据^[45]分析, 鉴定化合物 **43** 为尿嘧啶。

化合物 **44**: 白色粉末, 分子式为 $C_6H_6N_2O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 9.03 (1H, s, H-2), 8.69 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-6), 8.20 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-4), 8.16 (1H, s, NH), 7.60 (1H, s, NH), 7.49 (1H, dd, $J = 7.8, 4.8$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 166.5 (C-7), 151.9 (C-2), 148.6 (C-6), 135.1 (C-4), 129.6 (C-3), 123.4 (C-5)。结合文献数据^[46]分析, 鉴定化合物 **44** 为烟酰胺。

化合物 **45**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} -5.3$ (c 0.7, $CHCl_3$), 分子式为 $C_{10}H_{12}N_2O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 11.99 (1H, s, 2-NH), 8.57 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 8.16 (1H, s, CONH), 7.74 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3), 7.59 (1H, s, CONH), 7.47 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-4), 7.11 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-5), 5.97 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, 2-OH), 4.10 (1H, dq, $J = 2.8, 6.8$ Hz, H-2'), 1.30 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-3'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 174.1 (C-1'), 170.2 (CONH₂), 138.7 (C-2), 131.8 (C-4), 128.5 (C-6), 122.4 (C-3), 120.9 (C-1), 119.8 (C-5), 67.9 (C-2'), 20.8 (C-3')。结合文献数据分析^[47], 该化合物被鉴定为 (-)-2-(2-羟基丙酰胺基)苯甲酰胺。

化合物 **46**: 黄色油状液体, 分子式为 $C_{16}H_{22}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.72 (2H, dd, $J = 5.8,$

3.2 Hz, H-2, 5), 7.52 (2H, dd, $J = 5.8, 3.2$ Hz, H-3, 6), 4.31 (4H, t, $J = 6.8$ Hz, H-9, 9'), 1.72 (4H, m, H-10, 10'), 1.43 (4H, m, H-11, 11'), 0.96 (6H, t, $J = 7.4$ Hz, H-12, 12'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.7 (C-7, 7'), 132.3 (C-1, 4), 130.9 (C-2, 5), 128.8 (C-3, 6), 65.5 (C-9, 9'), 30.6 (C-10, 10'), 19.2 (C-11, 11'), 13.7 (C-12, 12')。结合文献数据^[48]分析, 该化合物被鉴定为对苯二甲酸二丁酯。

化合物 **47**: 白色粉末, 分子式为 $C_{15}H_{20}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.74 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-4), 6.17 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-5), 5.80 (1H, s, H-3'), 5.67 (1H, s, H-2), 2.54 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-5'b), 2.10 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-5'a), 1.94 (3H, s, H-6), 1.82 (3H, s, H-7'), 0.95 (3H, s, H-9'), 0.92 (3H, s, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 197.2 (C-4'), 168.3 (C-1), 163.2 (C-2'), 149.3 (C-3), 136.5 (C-5), 127.5 (C-4), 125.8 (C-2), 120.0 (C-3'), 78.3 (C-1'), 49.3 (C-5'), 41.2 (C-6'), 24.1 (C-9'), 23.1 (C-8'), 20.7 (C-6), 18.8 (C-7')。结合文献数据^[49]分析, 鉴定化合物 **47** 为脱落酸。

3.2 抗炎活性评价

采用 LPS 诱导的 RAW264.7 小鼠单核巨噬细胞体外炎症模型评价红芪中化合物的抗炎活性。MTT 实验结果 (图 2) 表明, 化合物 **7**、**24**、**25** 在 40 $\mu g/mL$ 时的细胞存活率均在 50% 以下, 具有一定的细胞毒性; 体外抗炎活性评价结果显示, 化合物 **6**、**7**、**9**、**14**、**21**、**24**、**25**、**46** 对 NO 生成具有抑制作用, 其中, 化合物 **7**、**24**、**25** 对 NO 具有显著抑制作用, 其抑制率在 20 $\mu g/mL$ 时分别为 94.7%、92.3%、92.4%, 与同质量浓度的槲皮素 (抑制率为 92.0%) 相比, 具有较好的抗炎活性。

4 讨论

红芪在我国具有悠久的用药历史, 《中国药典》中记载红芪具有补气升阳、固表止汗等功效。本研究从红芪的醋酸乙酯部位分离得到了 47 个化合物, 包括 9 个黄酮类 (**1**~**9**)、16 个苯丙素类 (**10**~**25**)、6 个三萜及甾体类 (**28**~**33**)、8 个酚酸类 (**26**、**27**、**34**~**39**)、8 个其他类 (**40**~**47**)。化合物 **1**、**4**、**5**、**8**~**12**、**15**、**17**~**22**、**24**~**27**、**29**~**31**、**34**~**37**、**39**、**44**~**47** 共 31 个化合物为首次从红芪中分离得到, 阿魏酰氧基棕榈酸甲酯为首次从自然界分离得到, 并对其核磁数据进行了补充。霉酚酸、霉酚酸甲酯、(-)-2-(2-羟基丙酰胺基)苯甲酰胺为真菌的次生代谢

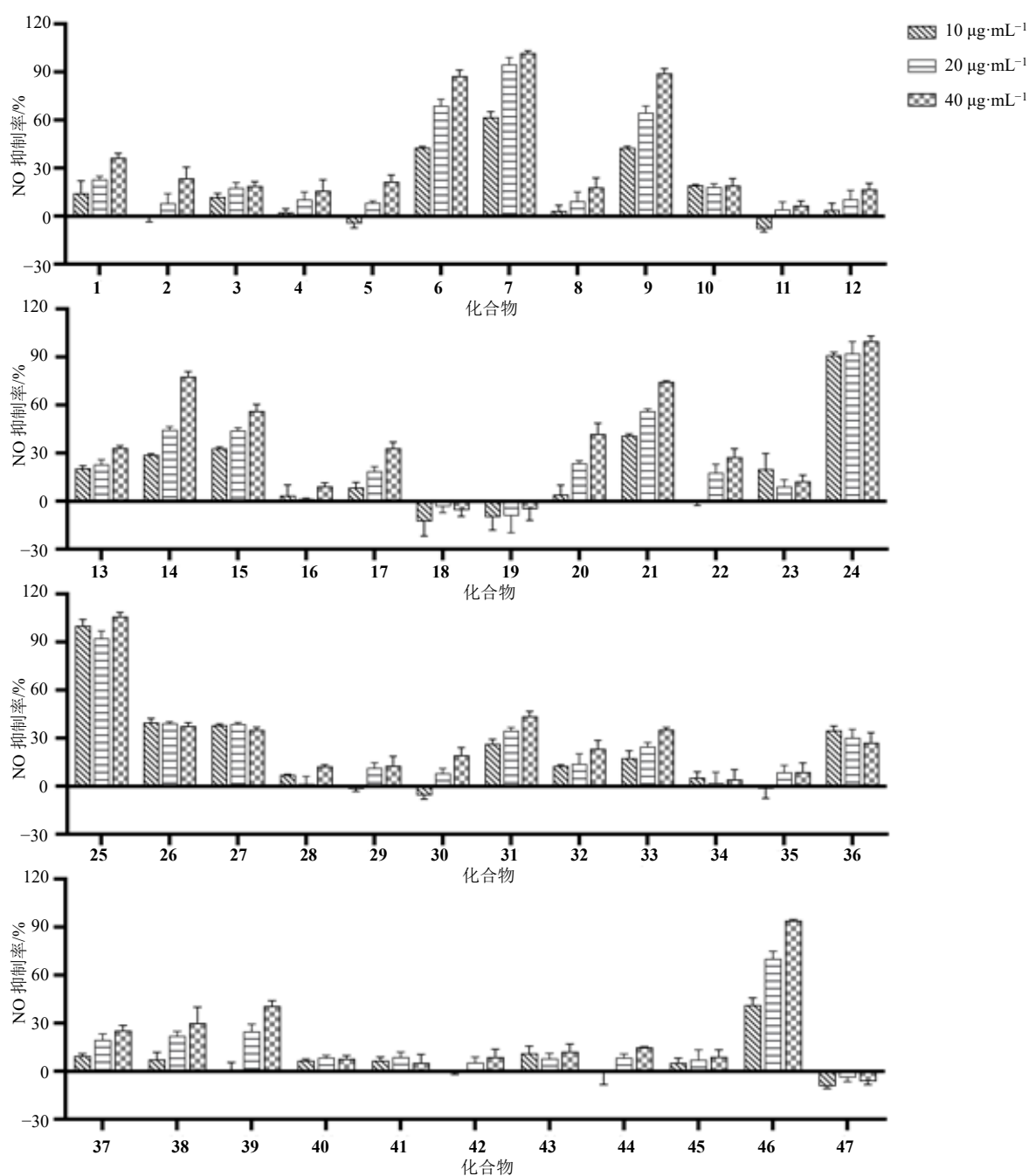


图 2 化合物 1~47 的 NO 抑制率
Fig. 2 NO inhibition ratio of compounds 1—47

产物^[47,50], 这 3 种成分有可能是红芪的伴生真菌所产生的, 其在红芪中是否存在需进一步的实验验证。另外, 对分离得到化合物进行了抗炎活性评价, 其中, 化合物 7、24、25 对 LPS 诱导的 NO 生成具有显著抑制作用, 表明以上化合物可能为红芪发挥抗炎作用的主要成分。本研究进一步明确了红芪的化学成分, 为红芪的药效物质基础研究提供了参考和依据。

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: 159.
- [2] 白海英, 张凯雪, 包芳, 等. 黄芪和红芪对比研究进展 [J]. 西北药学杂志, 2020, 35(3): 460-466.
- [3] 冯慧敏, 李成义, 何军刚, 等. 红芪化学成分和药理作用研究进展及质量标志物 (Q-Marker) 的预测分析 [J]. 中草药, 2021, 52(9): 2831-2842.

- [4] Kim J S, Han S J, Byun J H, *et al.* Minor constituents from the roots of *Sophora flavescens* [J]. *Nat Prod Sciences* 2001, 7: 5-8.
- [5] Shi T, Li Y J, Wang Z M, *et al.* New pyrroline isolated from Antarctic krill-derived actinomycetes *Nocardiopsis* sp. LX-1 combining with molecular networking [J]. *Mar Drugs*, 2023, 21(2): 127.
- [6] 成军, 王京丽, 梁鸿, 等. 丰城鸡血藤化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(15): 1921-1926.
- [7] Yuk H J, Lee J H, Curtis-Long M J, *et al.* The most abundant polyphenol of soy leaves, coumestrol, displays potent α -glucosidase inhibitory activity [J]. *Food Chem*, 2011, 126(3): 1057-1063.
- [8] Nechepurenko I V, Polovinka M P, Komarova N I, *et al.* Low-molecular-weight phenolic compounds from *Hedysarum theinum* roots [J]. *Chem Nat Compd*, 2008, 44(1): 31-34.
- [9] 亓建斌, 舒娜, 马大友, 等. 金雀根中的异黄酮成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(2): 101-104.
- [10] Durgapal S D, Soman S S, Umar S, *et al.* Synthesis and studies of flavone and bis-flavone derivatives [J]. *Synth Commun*, 2020, 50(16): 2502-2510.
- [11] Sichaem J, Ruksilp T, Sawasdee P, *et al.* Chemical constituents of the stems of *Spatholobus parviflorus* and their cholinesterase inhibitory activity [J]. *Chem Nat Compd*, 2018, 54(2): 356-357.
- [12] Barrero A F, Cabrera E, Garcia I R. Pterocarpanes from *Ononis viscosa* subsp. *breviflora* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(1): 187-190.
- [13] Li Y L, Li J, Wang N L, *et al.* Flavonoids and a new polyacetylene from *Bidens parviflora* Willd [J]. *Molecules*, 2008, 13(8): 1931-1941.
- [14] 方前波, 秦昆明, 潘扬, 等. 百合知母汤的化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2010, 41(4): 517-520.
- [15] 陆敏仪, 谢培德, 庾石山, 等. 五味藤化学成分研究 [J]. 中药材, 2002, 25(4): 258-259.
- [16] Gao L, Meiring J C M, Heise C, *et al.* Photoswitchable epothilone-based microtubule stabilisers allow GFP-imaging-compatible, optical control over the microtubule cytoskeleton [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(10): e202114614.
- [17] Castro-Vazquez D, Sánchez-Carranza J N, Alvarez L, *et al.* Methyl benzoate and cinnamate analogs as modulators of DNA methylation in hepatocellular carcinoma [J]. *Chem Biol Drug Des*, 2022, 100(2): 245-255.
- [18] Chelleng N, Puzari M, Chetia P, *et al.* Phenolic compounds of *Zanthoxylum armatum* DC as potential inhibitors of urease and SARS-CoV2 using molecular docking approach and with simulation study [J]. *Nat Prod Res*, 2023, 37(12): 1993-1997.
- [19] Bautista-Aguilera Ó M, Alonso J M, Catto M, *et al.* *N*-hydroxy-*N*-propargylamide derivatives of ferulic acid: Inhibitors of cholinesterases and monoamine oxidases [J]. *Molecules*, 2022, 27(21): 7437.
- [20] Liu Y Q, Nyberg N T, Jäger A K, *et al.* Facilitated visual interpretation of scores in principal component analysis by bioactivity-labeling of ^1H -NMR spectra-metabolomics investigation and identification of a new α -glucosidase inhibitor in *Radix astragali* [J]. *Molecules*, 2017, 22(3): 411.
- [21] Sonar V P, Corona A, Distinto S, *et al.* Natural product-inspired esters and amides of ferulic and caffeic acid as dual inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase [J]. *Eur J Med Chem*, 2017, 130: 248-260.
- [22] 吴晓磊, 潘勤. 甘遂化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 877-881.
- [23] Ly T N, Shimoyamada M, Kato K, *et al.* Isolation and characterization of some antioxidative compounds from the rhizomes of smaller galanga (*Alpinia officinarum* Hance) [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(17): 4924-4929.
- [24] Chittimalla S, Kuppusamy R, Bandi C. A detour route for meta functionalization of phenols [J]. *Synlett*, 2014, 25(14): 1991-1996.
- [25] 张东东, 孙玉, 樊浩, 等. 缬草中一个新的酰胺类生物碱 [J]. 中成药, 2022, 44(12): 3867-3871.
- [26] 蒋芝华, 冯兴阳, 郭微, 等. 定心藤枝叶中化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(2): 282-287.
- [27] 夏召, 张海新, 许天启, 等. 苍耳子中苯丙素类化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2021, 56(1): 13-22.
- [28] Walczak J M, Iwaszkiewicz-Grześ D, Ziolkowska M, *et al.* Novel amides of mycophenolic acid and some heterocyclic derivatives as immunosuppressive agents [J]. *J Enzyme Inhib Med Chem*, 2022, 37(1): 2725-2741.
- [29] Halle M B, Yudhistira T, Lee W H, *et al.* Diels-alder and stille coupling approach for the short protecting-group-free synthesis of mycophenolic acid, its phenylsulfenyl and phenylselenenyl analogues, and reactive oxygen species (ROS) probing capacity in water [J]. *Org Lett*, 2018, 20(12): 3557-3561.
- [30] Cheng G G, Liu Y P, Gu J, *et al.* Phytochemicals and allelopathy of induced water hyacinth against *Microcystis aeruginosa* [J]. *J Nat Prod*, 2021, 84(6): 1772-1779.
- [31] 梁永红, 黄秀英, 姚慧莹, 等. 达乌里苾芭化学成分的研究 [J]. 中成药, 2023, 45(8): 2593-2602.
- [32] Pham N K, Bui H T, Tran T H, *et al.* Dammarane triterpenes and phytosterols from *Dysoxylum tpongense* Pierre and their anti-inflammatory activity against liver X

- receptors and NF- κ B activation [J]. *Steroids*, 2021, 175: 108902.
- [33] Ads E N, Hassan S I, Rajendrasozhan S, *et al.* Isolation, structure elucidation and antimicrobial evaluation of natural pentacyclic triterpenoids and phytochemical investigation of different fractions of *Ziziphus spina-christi* (L.) stem bark using LCHRMS analysis [J]. *Molecules*, 2022, 27(6): 1805.
- [34] Shimada A, Ueno H, Inagaki M. Glutaminase inhibitory activities of pentacyclic triterpenes isolated from *Thymus vulgaris* L [J]. *Nat Prod Res*, 2022, 36(11): 2864-2868.
- [35] Wang D H, Koh E H, Lee K A, *et al.* Chemical constituents from *Betula schmidtii* and their free radical scavenging, tyrosinase inhibitory, and neuroprotective activities [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2023, 44(3): 256-264.
- [36] León S A, Doherty K E, Wadey G P, *et al.* Fast, easy oxidation of alcohols using an oxoammonium salt bearing the nitrate anion [J]. *Tetrahedron Lett*, 2023, 116: 154332.
- [37] 白红云, 赵晨, 孙彦君, 等. 窝儿七的化学成分研究 [J]. 中草药, 2024, 55(2): 366-373.
- [38] 郑启万, 任佳慧, 刘洋, 等. 交趾黄檀心材化学成分的研究 [J]. 中成药, 2023, 45(12): 3980-3986.
- [39] Azarpira A, Lu F C, Ralph J. Reactions of dehydrodiferulates with ammonia [J]. *Org Biomol Chem*, 2011, 9(19): 6779-6787.
- [40] Wang C, Nguyen T, Yang X Z, *et al.* Phytochemical investigation of *Asarum sieboldii* var. *seoulense* and the phenotypic profiles of its constituents against a Parkinson's disease olfactory cell line [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2023, 92: 129386.
- [41] Xu L, Chen Y Y, Shen Z L, *et al.* I₂/Fe(NO₃)₃·9H₂O-catalyzed oxidative synthesis of aryl carboxylic acids from aryl alkyl ketones and secondary benzylic alcohols [J]. *Tetrahedron Lett*, 2018, 59(49): 4349-4354.
- [42] 徐宇, 张昊祯, Muhammad I, 等. 金缕半枫荷乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2023, 25(11): 3497-505.
- [43] 王兴瑞, 欧阳胜, 刘剑英, 等. 止泻木子中非生物碱类化学成分的研究 [J]. 华西药学杂志, 2020, 35(5): 476-479.
- [44] 卢光衣, 杨锐, 张倩茹, 等. 斑籽化学成分的研究 [J]. 中药材, 2023, (1): 90-95.
- [45] Xiao T, Cheng X Y, Huang J Y, *et al.* Bioactive substances inhibiting COX-2 and cancer cells isolated from the fibrous roots of *Alangium chinense* (Lour.) Harms [J]. *RSC Adv*, 2023, 13(5): 3346-3363.
- [46] Chouhan K K, Chowdhury D, Mukherjee A. Cyclotrimetaphosphate-assisted ruthenium catalyst for the hydration of nitriles and oxidation of primary amines to amides under aerobic conditions in water [J]. *Org Biomol Chem*, 2023, 21(11): 2429-2439.
- [47] 滕宪存, 庄以彬, 王义, 等. 花刺柳珊瑚共生真菌 *Penicillium* sp. gxwz406 的次生代谢产物研究 [J]. 中国海洋药物, 2010, 29(4): 11-15.
- [48] 刘荣华, 温新潮, 李于益, 等. 交趾黄檀化学成分研究 [J]. 中药材, 2015, 38(9): 1868-1871.
- [49] 叶磊, 冯丽萍, 黄李璐, 等. 木芙蓉花的化学成分研究 (II) [J]. 中药材, 2024, 47(1): 91-95.
- [50] Song X, Tu R, Mei X, *et al.* A mycophenolic acid derivative from the fungus *Penicillium* sp. SCSIO sof101 [J]. *Nat Prod Res*, 2020, 34 (9): 1206-1212.

[责任编辑 王文倩]