

佛手的化学成分研究

麦德尚¹, 陈采欣¹, 曹嘉敏¹, 杨伟群^{1*}, 赵钟祥^{1,2*}

1. 广州中医药大学 中药学院中医证候全国重点实验室, 广东 广州 510006

2. 中医药广东省实验室, 广东 横琴 519000

摘要: 目的 研究佛手 *Citrus medica* var. *sarcodactylis* 干燥果实的化学成分。方法 应用正相硅胶、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 以及半制备型 HPLC 等色谱技术进行系统分离纯化, 并且通过核磁共振波谱、质谱等技术鉴定单体化合物的结构。结果 从佛手 95%乙醇提取物中共分离得到 26 个化合物, 分别鉴定为大黄酚 (1)、大黄素甲醚 (2)、大黄素 (3)、芦荟大黄素 (4)、卡枯醇 (5)、2-甲氧基-4,5-亚甲二氧基苯丙酮 (6)、methoxylatifolone (7)、和厚朴酚 (8)、牛蒡子苷元 (9)、罗汉松树脂酚 (10)、表松脂酚 (11)、lappaol F (12)、arctium B (13)、isolappaol A (14)、lappaol A (15)、3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-1,2-propanediol (16)、lappaol B (17)、丁香脂素 (18)、吴茱萸次碱 (19)、墙草碱 (20)、asaroidoxazine B (21)、蔓荆子黄素 (22)、2-(3,4-dimethoxyphenyl)-3,5,8-trihydroxy-7-methoxy-4H-1-benzopyran-4-one (23)、2-(3,4-dimethoxyphenyl)-5,6,7-trihydroxy-3-methoxy-4H-1-benzopyran-4-one (24)、(22E,24R)-5 α ,8 α -过氧麦角甾-6,9,22-三烯-3 β -醇 (25) 和过氧麦角甾醇 (26)。结论 所有化合物均为首次从佛手中分离得到, 为佛手的开发利用提供一定的物质基础。

关键词: 佛手; 蒽醌类; 木脂素类; 生物碱类; 黄酮类; 大黄酚; 和厚朴酚; 吴茱萸次碱

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)02-0421-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.02.006

Chemical constituents from fruits of *Citrus medica* var. *sarcodactylis*

MAI Deshang¹, CHEN Caixin¹, CAO Jiamin¹, YANG Weiqun¹, ZHAO Zhongxiang^{1,2}

1. State Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Syndrome, School of Pharmaceutical Sciences, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

2. Chinese Medicine Guangdong Laboratory, Hengqin 519000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the fruits of *Citrus medica* var. *sarcodactylis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 gel column chromatography, ODS and semi-preparation HPLC. The structures of all isolates were determined on the basis of NMR and MS analysis. **Results** A total of 26 compounds were isolated from the 95% EtOH extract of *C. medica* var. *sarcodactylis*, which were identified as chrysophanic acid (1), physcion (2), emodin (3), aloemodin (4), kakuol (5), 2-methoxy-4,5-methylenedioxypipropiophenone (6), methoxylatifolone (7), honokiol (8), arctigenin (9), matairesinol (10), epipinoresinol (11), lappaol F (12), arctium B (13), isolappaol A (14), lappaol A (15), 3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-1,2-propanediol (16), lappaol B (17), syringaresinol (18), rutaecarpine (19), pellitorine (20), asaroidoxazine B (21), casticin (22), 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-3,5,8-trihydroxy-7-methoxy-4H-1-benzopyran-4-one (23), 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-5,6,7-trihydroxy-3-methoxy-4H-1-benzopyran-4-one (24), (22E,24R)-5 α ,8 α -epidioxysterosta-6,9,22-triene-3 β -ol (25) and ergosterol peroxide (26). **Conclusion** All compounds were isolated from the fruits of *C. medica* var. *sarcodactylis* for the first time. This study provides certain study basis for the utilization of *C. medica* var. *sarcodactylis*.

Key words: *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle; anthraquinones; lignans; alkaloids; flavonoids; chrysophanic acid; honokiol; rutaecarpine

收稿日期: 2024-09-18

基金项目: 广州中医药大学“双一流”与高水平大学学科协同创新团队项目 (2021xk31)

作者简介: 麦德尚, 男, 硕士研究生, 从事中药药效物质基础研究。E-mail: 1198212414@qq.com

*通信作者: 杨伟群, 女, 博士, 副教授, 从事中药药效物质基础及作用机制研究。E-mail: yangweiqun@gzucm.edu.cn

赵钟祥, 男, 博士, 教授, 从事中药药效物质基础及作用机制研究。E-mail: zzx37@163.com

佛手为芸香科 (Rutaceae) 柑橘属植物佛手 *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle 的干燥果实, 别名又称佛手柑、蜜箫柑、佛手香橼等, 广泛分布在广东、广西、四川、福建等地^[1]。其性温, 味辛、苦, 归肝、脾、肺经, 具有疏肝理气、和胃止痛的功效, 用于肝胃气滞、胸胁胀痛、胃脘痞满等^[2]。佛手在临床上被开发成多种中成药制剂, 如金佛止痛丸、复方佛手口服液等^[3], 应用广泛。现代药理研究表明佛手具有免疫调节、抗肿瘤、抗炎、调节血糖等生物活性^[1,4], 植物化学研究表明其主要含有香豆素、黄酮、挥发油、木脂素等化学成分^[4-6]。为了进一步丰富佛手的化学成分, 为后续的药效物质基础阐明以及质量标准的建立提供物质基础, 本研究对佛手的化学成分进行了系统研究, 从中共分离得到 26 个化合物, 分别鉴定为大黄酚(chrysophanic acid, **1**)、大黄素甲醚(physcion, **2**)、大黄素(emodin, **3**)、芦荟大黄素(aloeemodin, **4**)、卡枯醇(kakuol, **5**)、2-甲氧基-4,5-亚甲二氧基苯丙酮 (2-methoxy-4,5-methylenedioxypropiofenone, **6**)、methoxylatifolone (**7**)、和厚朴酚(honokiol, **8**)、牛蒡子苷元(arctigenin, **9**)、罗汉松树脂酚(matairesinol, **10**)、表松脂酚(epipinoresinol, **11**)、lappaol F (**12**)、arctium B (**13**)、isolappaol A (**14**)、lappaol A (**15**)、3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-1,2-propanediol (**16**)、lappaol B (**17**)、丁香脂素(syringaresinol, **18**)、吴茱萸次碱(rutaecarpine, **19**)、墙草碱(pellitorine, **20**)、asaroidoxazine B (**21**)、蔓荆子黄素(casticin, **22**)、2-(3,4-dimethoxyphenyl)-3,5,8-trihydroxy-7-methoxy-4*H*-1-benzopyran-4-one (**23**)、2-(3,4-dimethoxyphenyl)-5,6,7-trihydroxy-3-methoxy-4*H*-1-benzopyran-4-one (**24**)、(22*E*,24*R*)-5 α ,8 α ,-过氧麦角甾-6,9,22-三烯-3 β -醇 [(22*E*,24*R*)-5 α ,8 α ,-epidioxy-ergosta-6,9,22-triene-3 β -ol, **25**] 和过氧麦角甾醇(ergosterol peroxide, **26**)。所有化合物均为首次从佛手中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400 型超导核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); AB SCIEX Triple TOFTM 5600+四级杆-飞行时间串联质谱仪 (美国 AB 质谱公司); LC-20AT 型高效液相色谱仪 (日本岛津仪器公司); 伍丰 LC-100 型半制备高效液相色谱仪 (上海伍丰科学仪器有限公司); IKA RV8 型旋转蒸发仪 (德国 IKA 公司); 分析型 HPLC 色谱柱 Kromasil 100-5-

C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μ m); 分析型 HPLC 色谱柱 Kromasil Silica 5 μ 100A (250 mm×4.6 mm, 5 μ m); 半制备型 HPLC 色谱柱 Kromasil 100-5-C₁₈ (250 mm×10 mm, 5 μ m); 半制备型 HPLC 色谱柱 YMC Pack ODS-A (250 mm×10 mm, 5 μ m); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目, 青岛海洋化工有限公司); GF254 硅胶薄层板 (德国默克公司); Sephadex LH-20 凝胶色谱填料 (美国 Pharmacia 公司); ODS 色谱填料 (日本 YMC 公司); 色谱甲醇、乙腈 (北京迈瑞达科技有限公司); 分析纯石油醚、醋酸乙酯、二氯甲烷、甲醇、正丁醇 (天津致远试剂公司)。

佛手药材购于德庆县正源药材有限公司, 经广州中医药大学赵钟祥教授鉴定为芸香科柑橘属植物佛手 *C. medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle 的干燥果实, 药材标本 (GFS-202305) 保存于广州中医药大学中药学院。

2 提取与分离

干燥佛手粗粉 17 kg, 用 180 L 的 95%乙醇渗漉提取 3 次, 合并提取液, 减压回收得总浸膏 2.8 kg。将总浸膏均匀混悬于水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压浓缩后得到石油醚部位浸膏 (346.5 g)、醋酸乙酯部位浸膏 (205.0 g)、正丁醇部位浸膏 (381.2 g)。

石油醚部位浸膏 (346.5 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:1~1:1) 梯度洗脱, 得到 12 个组分 (Fr. A~L)。其中 Fr. C 有晶体析出, 得到化合物 **1** (40 mg)。组分 Fr. B 采用制备型 HPLC [正己烷-异丙醇 (90:10)] 分离纯化, 得到化合物 **5** (17.5 mg, t_R =10.8 min)。Fr. D (16 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 得到 3 个组分 Fr. D1~D3。其中 Fr. D2 有晶体析出, 得到化合物 **2** (10 mg)。Fr. D3 采用制备型 HPLC [甲醇-水 (45:55)] 分离纯化, 得到化合物 **6** (3.1 mg, t_R =22.7 min)。Fr. E (11 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (1:1~9:1) 梯度洗脱, 得 8 个组分 Fr. E1~E8。其中 Fr. E1 采用制备型 HPLC [甲醇-水 (60:40)] 分离纯化, 得到化合物 **7** (2.1 mg, t_R =22.4 min)。Fr. G (3 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (7:3~9:1) 梯度洗脱, 得 5 个组分 Fr. G1~G5。其中 Fr. G1 有晶体析出, 得到化合物 **19** (13.2 mg)。Fr. G2 采用制备型 HPLC [甲醇-水 (70:30)] 分离纯化, 得到化合物 **8** (9.6 mg, t_R =44.1 min)、**20** (6.6

mg, t_R = 58.5 min)。Fr. G3 有晶体析出, 得到化合物 **3** (30 mg)。

醋酸乙酯部位浸膏 (205.0 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:0~2:1) 梯度洗脱, 得到 10 个组分 (Fr. A~J)。Fr. A (4 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (10:1~7:3) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 Fr. A1~A5。其中 Fr. A1 有晶体析出, 得到化合物 **23** (3.3 mg)。Fr. A3 (738 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 得到 3 个组分 Fr. A3a~A3c。其中 Fr. A3a 采用制备型 HPLC [甲醇-水 (70:30)] 分离纯化, 得到化合物 **9** (13.9 mg, t_R = 10.2 min)。Fr. A3b 采用制备型 HPLC [甲醇-水 (65:35)] 分离纯化, 得到化合物 **10** (10 mg, t_R = 8.6 min)、**11** (4.6 mg, t_R = 9.1 min)、**22** (3.9 mg, t_R = 21.2 min)。Fr. A3c 采用制备型 HPLC [甲醇-水 (75:25)] 分离纯化, 得到化合物 **24** (4.1 mg, t_R = 14.1 min)、**4** (2.2 mg, t_R = 20.5 min)。Fr. B (8 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 得到 3 个组分 Fr. B1~B3。其中 Fr. B2 (3.7 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (3:7~9:1) 梯度洗脱, 得 8 个组分 Fr. B2a~B2h。子组分 Fr. B2a 采用制备型 HPLC [乙腈-水 (37:63)] 分离纯化, 得到化合物 **18** (2.5 mg, t_R = 17.9 min)。Fr. C (11 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (3:7~9:1) 梯度洗脱, 得 5 个组分 Fr. C1~C5。Fr. C1 (638 mg) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (100:1) 等度洗脱, 得到组分 Fr. C1a, 经制备型 HPLC [乙腈-水 (8:92)] 分离纯化, 得到化合物 **16** (5.1 mg, t_R = 60.2 min)。Fr. C3 采用制备型 HPLC [甲醇-水 (45:55)] 分离纯化, 得到化合物 **14** (7.1 mg, t_R = 59.2 min)、**15** (14 mg, t_R = 67.1 min)。Fr. C4 (1.4 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 得到 2 个组分 Fr. C4a~C4b。其中 Fr. C4a 有晶体析出, 得到化合物 **21** (1.5 mg)。Fr. C4b 采用制备型 HPLC [乙腈-水 (35:65)] 分离纯化, 得到化合物 **17** (3 mg, t_R = 29.6 min)。Fr. D (14 g) 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (3:7~9:1) 梯度洗脱, 得 5 个组分 Fr. D1~D5。其中 Fr. D3 (1.6 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 等度洗脱, 得到 3 个组分 Fr. D3a~D3c。Fr. D3a 采用制备型 HPLC [甲醇-水 (50:50)] 分离纯化, 得到化合物 **12** (17.3 mg, t_R = 28.2 min)、**13** (5.8 mg, t_R = 31.3 min)。Fr. D5 (523 mg) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (80:

1) 等度洗脱, 得到组分 Fr. D5a, 经制备型 HPLC [乙腈-水 (95:5)] 分离纯化, 得到化合物 **25** (2 mg, t_R = 20.5 min)、**26** (11 mg, t_R = 23.9 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 橙黄色固体。分子式为 $C_{15}H_{10}O_4$; HR-ESI-MS m/z : 255.064 9 $[M+H]^+$ ($C_{15}H_{11}O_4^+$, 计算值 255.065 2)。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.12 (1H, s, 8-OH), 12.01 (1H, s, 1-OH), 7.82 (1H, dd, J = 7.5, 1.1 Hz, H-5), 7.67 (1H, dd, J = 8.4, 7.5 Hz, H-6), 7.65 (1H, d, J = 1.1 Hz, H-4), 7.29 (1H, dd, J = 8.4, 1.1 Hz, H-7), 7.10 (1H, d, J = 1.1 Hz, H-2), 2.47 (3H, s, 3-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 192.7 (C-9), 182.2 (C-10), 162.9 (C-1), 162.6 (C-8), 149.5 (C-3), 137.1 (C-6), 133.8 (C-11), 133.5 (C-14), 124.7 (C-5), 124.5 (C-2), 121.5 (C-4), 120.1 (C-7), 116.1 (C-12), 113.9 (C-13), 22.4 (3-CH₃)。以上数据与文献报道数据基本一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为大黄酚。

化合物 **2**: 红橙色粉末。分子式为 $C_{16}H_{12}O_5$; HR-ESI-MS m/z : 285.074 9 $[M+H]^+$ ($C_{16}H_{13}O_5^+$, 计算值 285.075 8)。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.31 (1H, s, 1-OH), 12.12 (1H, s, 8-OH), 7.63 (1H, d, J = 1.1 Hz, H-5), 7.37 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-4), 7.08 (1H, d, J = 1.1 Hz, H-7), 6.69 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-2), 3.94 (3H, s, 3-OCH₃), 2.45 (3H, s, 6-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 191.0 (C-9), 182.2 (C-10), 166.7 (C-3), 165.4 (C-1), 162.7 (C-8), 148.6 (C-6), 135.4 (C-14), 133.4 (C-11), 124.7 (C-7), 121.5 (C-5), 113.8 (C-12), 110.4 (C-13), 108.4 (C-4), 106.9 (C-2), 56.2 (3-OCH₃), 22.3 (6-CH₃)。以上数据与文献报道数据基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为大黄素甲醚。

化合物 **3**: 橙黄色粉末。分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$; HR-ESI-MS m/z : 271.059 7 $[M+H]^+$ ($C_{15}H_{11}O_5^+$, 计算值 271.060 1)。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.06 (1H, s, 8-OH), 11.99 (1H, s, 1-OH), 11.37 (1H, s, 6-OH), 7.46 (1H, s, H-4), 7.14 (1H, s, H-2), 7.10 (1H, d, J = 0.9 Hz, H-5), 6.58 (1H, d, J = 0.9 Hz, H-7), 2.40 (3H, s, 3-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 189.7 (C-9), 181.3 (C-10), 165.6 (C-6), 164.4 (C-8), 161.4 (C-1), 148.2 (C-3), 135.1 (C-11), 132.8 (C-14), 124.1 (C-2), 120.5 (C-4), 113.3 (C-13), 108.9 (C-12), 108.8 (C-7), 107.9 (C-5), 21.5 (3-CH₃)。以上数据与文献报道数据基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为大黄素。

化合物 **4**: 橙黄色固体。分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$;

HR-ESI-MS m/z : 269.045 7 $[M-H]^-$ ($C_{15}H_9O_5^-$, 计算值 269.044 5)。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.96 (1H, s, 8-OH), 11.96 (1H, s, 1-OH), 7.82 (1H, dd, $J = 7.7, 6.8$ Hz, H-6), 7.73 (1H, dd, $J = 6.8, 0.8$ Hz, H-5), 7.71 (1H, s, H-4), 7.39 (1H, dd, $J = 7.7, 0.8$ Hz, H-7), 7.31 (1H, s, H-2), 5.60 (1H, t, $J = 5.8$ Hz, 3-OH), 4.64 (2H, d, $J = 5.8$ Hz, 3-CH₂); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 191.7 (C-9), 182.7 (C-10), 161.6 (C-1), 161.4 (C-8), 153.7 (C-3), 137.4 (C-6), 133.4 (C-14), 133.2 (C-11), 124.4 (C-7), 120.7 (C-5), 119.4 (C-2), 117.1 (C-4), 116.0 (C-12), 114.5 (C-13), 62.1 (3-CH₂)。以上数据与文献报道数据基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为芦荟大黄素。

化合物 **5**: 橙黄色固体。分子式为 $C_{10}H_{10}O_4$; HR-ESI-MS m/z : 195.064 5 $[M+H]^+$ ($C_{10}H_{11}O_4^+$, 计算值 195.065 2)。 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 13.11 (1H, s, 2-OH), 7.09 (1H, s, H-6), 6.45 (1H, s, H-3), 5.98 (2H, s, H-10), 2.89 (2H, q, $J = 7.3$ Hz, H-8), 1.22 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 204.9 (C-7), 162.1 (C-2), 154.3 (C-4), 140.6 (C-5), 111.9 (C-1), 106.6 (C-6), 102.0 (C-10), 99.0 (C-3), 31.6 (C-8), 8.6 (C-9)。以上数据与文献报道数据基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为卡枯醇。

化合物 **6**: 白色固体。分子式为 $C_{11}H_{12}O_4$; HR-ESI-MS m/z : 209.080 3 $[M+H]^+$ ($C_{11}H_{13}O_4^+$, 计算值 209.080 8)。 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.32 (1H, s, H-6), 6.54 (1H, s, H-3), 5.98 (2H, s, H-10), 3.86 (3H, s, 2-OCH₃), 2.95 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-8), 1.14 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 200.9 (C-7), 156.8 (C-2), 152.3 (C-4), 141.8 (C-5), 120.8 (C-1), 109.4 (C-6), 102.1 (C-10), 94.4 (C-3), 56.4 (2-OCH₃), 37.1 (C-8), 8.8 (C-9)。以上数据与文献报道数据基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为 2-甲氧基-4,5-亚甲二氧基苯丙酮。

化合物 **7**: 淡棕色固体。分子式为 $C_{12}H_{14}O_5$; HR-ESI-MS m/z : 239.090 8 $[M+H]^+$ ($C_{12}H_{15}O_5^+$, 计算值 239.091 4)。 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.02 (1H, s, H-6), 6.06 (2H, s, H-2), 3.98 (3H, s, 4-OCH₃), 3.88 (3H, s, 7-OCH₃), 2.96 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-2'), 1.16 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 201.2 (C-1'), 139.5 (C-3a), 139.1 (C-7a), 139.1 (C-7), 137.4 (C-4), 125.2 (C-5), 108.7 (C-6), 102.6 (C-2), 60.4 (7-OCH₃), 56.7 (4-OCH₃), 36.8 (C-2'), 8.7 (C-

3')。以上数据与文献报道数据基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 methoxylatifolone。

化合物 **8**: 红棕色固体。分子式为 $C_{18}H_{18}O_2$; HR-ESI-MS m/z : 265.123 6 $[M-H]^-$ ($C_{18}H_{17}O_2^-$, 计算值 265.122 3)。 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.23 (1H, m, H-6), 7.23 (1H, m, H-2), 7.05 (1H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-4'), 7.02 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.90 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3'), 6.01 (1H, m, H-8), 6.01 (1H, m, H-8'), 5.15 (2H, m, H-9), 5.15 (2H, m, H-9'), 3.46 (2H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7), 3.35 (2H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 154.1 (C-4), 150.9 (C-2'), 137.9 (C-8'), 136.1 (C-8), 132.4 (C-5'), 131.3 (C-6'), 130.4 (C-2), 129.7 (C-4'), 129.0 (C-3), 128.7 (C-6), 127.8 (C-1'), 126.5 (C-1), 117.1 (C-3'), 116.7 (C-5), 115.7 (C-9'), 115.7 (C-9), 39.6 (C-7'), 35.3 (C-7)。以上数据与文献报道数据基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为和厚朴酚。

化合物 **9**: 黄棕色固体。分子式为 $C_{21}H_{24}O_6$; HR-ESI-MS m/z : 373.164 2 $[M+H]^+$ ($C_{21}H_{25}O_6^+$, 计算值 373.164 6)。 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.82 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5), 6.74 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.63 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 6.60 (1H, dd, $J = 7.9, 1.9$ Hz, H-6), 6.54 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6'), 6.46 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 5.55 (1H, s, 4'-OH), 4.13 (1H, m, H-9), 3.88 (1H, m, H-9), 3.85 (3H, s, 3-OCH₃), 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.81 (3H, s, 4-OCH₃), 2.92 (2H, m, H-7'), 2.62 (1H, m, H-7), 2.54 (2H, m, H-8'), 2.47 (1H, m, H-7); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 178.9 (C-9'), 149.1 (C-3), 148.0 (C-4), 146.8 (C-3'), 144.7 (C-4'), 130.6 (C-1'), 129.6 (C-1), 122.2 (C-6'), 120.7 (C-6), 114.2 (C-5'), 111.9 (C-2'), 111.6 (C-5), 111.4 (C-2), 71.5 (C-9), 56.0 (4-OCH₃), 56.0 (3'-OCH₃), 55.9 (3-OCH₃), 46.7 (C-8'), 41.1 (C-8), 38.3 (C-7), 34.6 (C-7')。以上数据与文献报道数据基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为牛蒡子苷元。

化合物 **10**: 淡黄色油状物。分子式为 $C_{20}H_{22}O_6$; HR-ESI-MS m/z : 359.147 8 $[M+H]^+$ ($C_{20}H_{23}O_6^+$, 计算值 359.148 9)。 1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.82 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.60 (1H, m, H-6), 6.60 (1H, m, H-2), 6.51 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6'), 6.41 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 5.54 (1H, s, 4-OH), 5.53 (1H, s, 4'-OH), 4.15 (1H, dd, $J = 9.1, 7.2$ Hz, H-9), 3.88 (1H, dd, $J = 9.1, 7.2$ Hz, H-

9), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 3.81 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.91 (2H, m, H-7'), 2.61 (1H, m, H-7), 2.54 (2H, m, H-8'), 2.46 (1H, m, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 178.9 (C-9'), 146.8 (C-3'), 146.7 (C-3), 144.7 (C-4'), 144.5 (C-4), 129.9 (C-1'), 129.7 (C-1), 122.2 (C-6'), 121.5 (C-6), 114.5 (C-5'), 114.2 (C-5), 111.6 (C-2'), 111.1 (C-2), 71.5 (C-9), 56.0 (3'-OCH₃), 55.9 (3-OCH₃), 46.7 (C-8'), 41.1 (C-8), 38.5 (C-7), 34.7 (C-7'). 以上数据与文献报道数据基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为罗汉松树脂酚。

化合物 **11**: 黄白色固体。分子式为 C₂₀H₂₂O₆; HR-ESI-MS *m/z*: 359.147 9 [M+H]⁺ (C₂₀H₂₃O₆⁺, 计算值 359.148 9)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.95 (1H, d, *J* = 1.3 Hz, H-2'), 6.90 (1H, m, H-2), 6.90 (1H, m, H-5), 6.90 (1H, m, H-5'), 6.84 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.7 Hz, H-6), 6.78 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.3 Hz, H-6'), 5.59 (1H, s, 4-OH), 5.57 (1H, s, 4'-OH), 4.86 (1H, d, *J* = 5.3 Hz, H-7'), 4.43 (1H, d, *J* = 7.1 Hz, H-7), 4.12 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-9), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃), 3.91 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.85 (1H, m, H-9'), 3.85 (1H, m, H-9), 3.33 (1H, m, H-8'), 3.33 (1H, m, H-9'), 2.91 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 146.9 (C-3), 146.6 (C-3'), 145.5 (C-4), 144.8 (C-4'), 133.2 (C-1), 130.5 (C-1'), 119.3 (C-6), 118.6 (C-6'), 114.4 (C-5), 114.4 (C-5'), 108.7 (C-2), 108.5 (C-2'), 87.9 (C-7), 82.3 (C-7'), 71.1 (C-9), 69.9 (C-9'), 56.2 (3-OCH₃), 56.1 (3'-OCH₃), 54.7 (C-8), 50.3 (C-8')。以上数据与文献报道数据基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为表松脂酚。

化合物 **12**: 白色固体。分子式为 C₄₀H₄₂O₁₂; HR-ESI-MS *m/z*: 737.255 3 [M+Na]⁺ (C₄₀H₄₂O₁₂Na⁺, 计算值 737.256 9)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.00 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'''), 6.98 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2''), 6.82 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'''), 6.80 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6''), 6.75 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'''), 6.73 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5''), 6.64 (1H, s, H-2), 6.58 (1H, s, H-6), 6.58 (1H, s, H-6'), 6.52 (1H, s, H-2'), 5.48 (1H, d, *J* = 6.5 Hz, H-7'''), 5.46 (1H, d, *J* = 6.5 Hz, H-7''), 4.27 (1H, dd, *J* = 9.0, 7.0 Hz, H-9'), 3.97 (1H, dd, *J* = 9.0, 7.0 Hz, H-9''), 3.82 (2H, m, H-9'''), 3.79 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.79 (3H, s, 3'''-OCH₃), 3.77 (1H, m, H-9''), 3.74 (3H, s, 3-OCH₃), 3.74 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.71 (1H, m, H-9'), 3.48 (1H, m, H-8''), 3.48 (1H, m, H-8'''), 2.94 (1H, dd, *J* = 14.0, 5.0 Hz, H-7), 2.78 (1H,

dd, *J* = 14.0, 8.0 Hz, H-7'), 2.68 (1H, m, H-7'), 2.59 (1H, m, H-7'), 2.54 (1H, m, H-8), 2.49 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 181.6 (C-9), 149.1 (C-3''), 149.1 (C-3'''), 148.2 (C-4'''), 148.0 (C-4''), 147.6 (C-3'), 147.5 (C-3), 145.4 (C-4'), 145.3 (C-4), 134.5 (C-1'''), 134.3 (C-1''), 133.3 (C-5'), 132.7 (C-5), 130.4 (C-1'), 130.2 (C-1), 120.0 (C-6''), 120.0 (C-6'''), 118.9 (C-5'''), 118.3 (C-5''), 116.1 (C-6'), 116.0 (C-2'), 114.8 (C-6), 114.2 (C-2), 110.7 (C-2'''), 110.6 (C-2''), 89.2 (C-7'''), 89.2 (C-7''), 73.1 (C-9'), 64.8 (C-9'''), 64.6 (C-9''), 56.7 (3'''-OCH₃), 56.6 (3''-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 56.3 (3-OCH₃), 55.1 (C-8'''), 55.0 (C-8''), 47.9 (C-8), 42.6 (C-8'), 39.4 (C-7'), 35.9 (C-7)。以上数据与文献报道数据基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 lappaol F。

化合物 **13**: 白色固体。分子式为 C₄₀H₄₂O₁₂; HR-ESI-MS *m/z*: 715.274 3 [M+H]⁺ (C₄₀H₄₃O₁₂⁺, 计算值 715.274 9)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 6.95 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6''), 6.92 (1H, s, H-6'''), 6.82 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-2''), 6.80 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3'), 6.78 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'''), 6.70 (1H, s, H-2), 6.68 (1H, s, H-2'''), 6.61 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6'), 6.57 (1H, s, H-6), 6.54 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-2'), 5.56 (1H, d, *J* = 6.2 Hz, H-7''), 5.53 (1H, d, *J* = 6.2 Hz, H-7'''), 4.22 (1H, dd, *J* = 9.0, 7.0 Hz, H-9'), 3.95 (1H, dd, *J* = 9.0, 7.0 Hz, H-9''), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.83 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.79 (3H, s, 3'''-OCH₃), 3.77 (2H, m, H-9'''), 3.74 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.72 (2H, m, H-9''), 3.51 (1H, m, H-8''), 3.46 (1H, m, H-8'''), 2.96 (1H, dd, *J* = 14.0, 5.0 Hz, H-7), 2.86 (1H, dd, *J* = 14.0, 7.0 Hz, H-7'), 2.71 (1H, m, H-8), 2.55 (1H, m, H-8'), 2.55 (2H, m, H-7'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 181.6 (C-9), 149.3 (C-4'''), 149.1 (C-3'''), 149.1 (C-3''), 148.2 (C-3), 147.6 (C-4), 146.3 (C-4'), 145.5 (C-5'), 145.4 (C-4''), 136.8 (C-1'''), 134.5 (C-1''), 132.8 (C-1), 131.5 (C-1'), 130.4 (C-5), 130.1 (C-5''), 122.3 (C-2'), 119.7 (C-2''), 119.0 (C-6), 116.2 (C-6'), 116.2 (C-5'''), 115.7 (C-2'''), 115.0 (C-2), 113.4 (C-3'), 111.7 (C-6'''), 110.6 (C-6''), 89.3 (C-7'''), 89.3 (C-7''), 73.0 (C-9'), 65.0 (C-9'''), 64.7 (C-9''), 56.8 (3-OCH₃), 56.7 (3''-OCH₃), 56.4 (3'''-OCH₃), 56.3 (5'-OCH₃), 55.4 (C-8''), 55.2 (C-8'''), 47.9 (C-8), 42.8 (C-8'), 39.0 (C-7'), 35.6 (C-7)。以上数据与文献报道数据基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为 arctium B。

化合物 **14**: 白色固体。分子式为 $C_{30}H_{32}O_9$; HR-ESI-MS m/z : 537.211 8 $[M+H]^+$ ($C_{30}H_{33}O_9^+$, 计算值 537.211 9)。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.92 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.82 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6''), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.68 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.60 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.57 (1H, s, H-2'), 6.52 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 5.52 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-7''), 4.18 (1H, dd, $J = 9.0, 7.0$ Hz, H-9'), 3.92 (1H, dd, $J = 9.0, 6.0$ Hz, H-9'), 3.82 (3H, s, 5-OCH₃), 3.79 (1H, m, H-9''), 3.74 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.74 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.70 (1H, m, H-9''), 3.46 (1H, m, H-8''), 2.94 (1H, dd, $J = 14.0, 6.0$ Hz, H-7), 2.84 (1H, dd, $J = 14.0, 6.0$ Hz, H-7), 2.69 (1H, m, H-7'), 2.51 (1H, m, H-7'), 2.51 (1H, m, H-8'), 2.51 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 181.6 (C-9), 149.1 (C-3'), 149.1 (C-3''), 148.3 (C-3), 147.5 (C-4'), 146.3 (C-4''), 145.4 (C-4), 134.7 (C-5), 132.7 (C-1''), 131.5 (C-1'), 130.1 (C-1), 122.3 (C-6'), 119.7 (C-6''), 119.1 (C-6), 116.2 (C-5'), 116.1 (C-5''), 114.9 (C-2'), 113.4 (C-2), 110.4 (C-2''), 89.1 (C-7''), 72.9 (C-9'), 65.0 (C-9''), 56.8 (5-OCH₃), 56.3 (3'-OCH₃), 56.3 (3''-OCH₃), 55.4 (C-8''), 47.9 (C-8), 42.8 (C-8'), 38.9 (C-7'), 35.6 (C-7)。以上数据与文献报道数据基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为 isolappaol A。

化合物 **15**: 白色固体。分子式为 $C_{30}H_{32}O_9$; HR-ESI-MS m/z : 559.192 9 $[M+Na]^+$ ($C_{30}H_{32}O_9Na^+$, 计算值 559.193 9)。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.95 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.82 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6''), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.70 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.57 (1H, s, H-2'), 6.56 (1H, m, H-6), 6.54 (1H, s, H-6'), 5.49 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7''), 4.19 (1H, m, H-9'), 3.93 (1H, m, H-9''), 3.82 (1H, m, H-9''), 3.81 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.79 (3H, s, 3-OCH₃), 3.77 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.74 (1H, m, H-9''), 3.46 (1H, m, H-8''), 2.85 (2H, m, H-7'), 2.67 (1H, m, H-7), 2.53 (1H, m, H-7), 2.53 (1H, m, H-8'), 2.53 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 181.6 (C-9), 149.1 (C-3'), 149.0 (C-3''), 148.1 (C-3), 147.6 (C-4'), 146.4 (C-4''), 145.4 (C-4), 134.6 (C-5'), 133.4 (C-1''), 130.8 (C-1), 130.3 (C-1'), 123.1 (C-6), 119.8 (C-6''), 118.3 (C-6'), 116.1 (C-5''), 116.1 (C-5), 114.3 (C-2'), 114.0 (C-2), 110.5 (C-2''), 89.1 (C-7''),

72.9 (C-9'), 64.8 (C-9''), 56.7 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 56.4 (3''-OCH₃), 55.3 (C-8''), 47.7 (C-8), 42.5 (C-8'), 39.0 (C-7'), 35.4 (C-7)。以上数据与文献报道数据基本一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为 lappaol A。

化合物 **16**: 绿褐色固体。分子式为 $C_{10}H_{12}O_4$; HR-ESI-MS m/z : 197.081 3 $[M+H]^+$ ($C_{10}H_{13}O_4^+$, 计算值 197.080 8)。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.75 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.68 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-6'), 5.89 (2H, s, H-7'), 3.75 (1H, m, H-2), 3.46 (2H, m, H-1), 2.74 (1H, m, H-3), 2.59 (1H, m, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 149.0 (C-3'), 147.4 (C-4'), 133.9 (C-1'), 123.4 (C-6'), 110.7 (C-2'), 108.9 (C-5'), 102.0 (C-7'), 74.6 (C-2), 66.5 (C-1), 40.6 (C-3)。以上数据与文献报道数据基本一致^[19], 故鉴定化合物 **16** 为 3-(1,3-benzodioxol-5-yl)-1,2-propanediol。

化合物 **17**: 白色固体。分子式为 $C_{31}H_{34}O_9$; HR-ESI-MS m/z : 551.226 7 $[M+H]^+$ ($C_{31}H_{35}O_9^+$, 计算值 551.227 6)。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.96 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.82 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6''), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.61 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.59 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.56 (1H, s, H-6), 5.51 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-7''), 4.22 (1H, m, H-9'), 3.96 (1H, m, H-9''), 3.82 (3H, s, 5-OCH₃), 3.79 (1H, m, H-9''), 3.77 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.76 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.74 (1H, m, H-9''), 3.71 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.44 (1H, m, H-8''), 2.95 (1H, dd, $J = 14.0, 5.5$ Hz, H-7), 2.83 (1H, dd, $J = 14.0, 7.5$ Hz, H-7), 2.68 (1H, m, H-8), 2.55 (2H, m, H-7'), 2.55 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 181.5 (C-9), 150.5 (C-3'), 149.2 (C-4'), 149.1 (C-3), 148.3 (C-3''), 147.5 (C-4), 145.3 (C-4''), 134.7 (C-5), 132.8 (C-1''), 132.7 (C-1), 130.2 (C-1'), 122.1 (C-6'), 119.8 (C-6''), 119.0 (C-6), 116.1 (C-5''), 114.9 (C-5'), 113.7 (C-2'), 113.0 (C-2), 110.4 (C-2''), 89.1 (C-7''), 73.0 (C-9'), 64.9 (C-9''), 56.7 (5-OCH₃), 56.4 (4'-OCH₃), 56.4 (3''-OCH₃), 56.3 (3'-OCH₃), 55.4 (C-8''), 47.9 (C-8), 42.6 (C-8'), 38.9 (C-7'), 35.7 (C-7)。以上数据与文献报道数据基本一致^[20], 故鉴定化合物 **17** 为 lappaol B。

化合物 **18**: 淡黄色油状物。分子式为 $C_{22}H_{26}O_8$; HR-ESI-MS m/z : 419.168 9 $[M+H]^+$ ($C_{22}H_{27}O_8^+$, 计算值 419.170 0)。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.66

(4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.72 (2H, d, $J = 4.4$ Hz, H-7, 7'), 4.26 (2H, m, H-9), 3.89 (2H, m, H-9'), 3.85 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃), 3.16 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 149.4 (C-3), 149.4 (C-5), 149.4 (C-3'), 149.4 (C-5'), 136.2 (C-4), 136.2 (C-4'), 133.1 (C-1), 133.1 (C-1'), 104.5 (C-2), 104.5 (C-2'), 104.5 (C-6), 104.5 (C-6'), 87.6 (C-7), 87.6 (C-7'), 72.8 (C-9), 72.8 (C-9'), 56.8 (3-OCH₃), 56.8 (5-OCH₃), 56.8 (3'-OCH₃), 56.8 (5'-OCH₃), 55.5 (C-8), 55.5 (C-8')。以上数据与文献报道数据基本一致^[21], 故鉴定化合物 **18** 为丁香脂素。

化合物 **19**: 白色固体。分子式为 C₁₈H₁₃N₃O; HR-ESI-MS m/z : 288.112 0 [M+H]⁺ (C₁₈H₁₄N₃O⁺, 计算值 288.113 1)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.87 (1H, s, H-1), 8.17 (1H, s, H-19), 7.81 (1H, m, H-17), 7.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-16), 7.66 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-9), 7.49 (1H, s, H-12), 7.47 (1H, s, H-18), 7.27 (1H, m, H-11), 7.09 (1H, m, H-10), 4.45 (2H, d, $J = 6.0$ Hz, H-5), 3.18 (2H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 160.6 (C-21), 147.4 (C-15), 145.3 (C-3), 138.7 (C-13), 134.4 (C-17), 127.1 (C-2), 126.6 (C-16), 126.5 (C-19), 126.0 (C-18), 124.9 (C-8), 124.7 (C-11), 120.7 (C-20), 120.0 (C-9), 119.7 (C-10), 117.9 (C-7), 112.6 (C-12), 40.8 (C-5), 18.9 (C-6)。以上数据与文献报道数据基本一致^[22], 故鉴定化合物 **19** 为吴茱萸次碱。

化合物 **20**: 白色固体。分子式为 C₁₄H₂₅NO; HR-ESI-MS m/z : 224.200 0 [M+H]⁺ (C₁₄H₂₆NO⁺, 计算值 224.200 9)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.18 (1H, dd, $J = 15.0, 10.0$ Hz, H-3), 6.12 (1H, m, H-5), 6.05 (1H, m, H-4), 5.75 (1H, d, $J = 15.0$ Hz, H-2), 5.53 (1H, s, H-N), 3.16 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 2.14 (2H, m, H-6), 1.80 (1H, m, H-2'), 1.42 (2H, m, H-7), 1.27 (4H, m, H-8,9), 0.93 (3H, s, H-3'), 0.91 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 166.5 (C-1), 143.4 (C-3), 141.4 (C-5), 128.3 (C-4), 121.9 (C-2), 47.1 (C-1'), 33.1 (C-6), 31.5 (C-8), 28.8 (C-2'), 28.6 (C-7), 22.6 (C-9), 20.3 (C-3'), 20.3 (C-4'), 14.1 (C-10)。以上数据与文献报道数据基本一致^[23], 故鉴定化合物 **20** 为墙草碱。

化合物 **21**: 橙黄色固体。分子式为 C₂₀H₁₆N₂O₇S; HR-ESI-MS m/z : 429.073 9 [M+H]⁺ (C₂₀H₁₇N₂O₇S⁺, 计算值 429.075 1)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.63 (1H, s, H-4), 7.49 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-12), 7.33 (1H, s, 2'-NH), 7.13 (1H, s, 2'-NH), 6.81 (1H, d,

$J = 2.3$ Hz, H-10), 6.56 (1H, s, H-2), 6.46 (1H, s, H-2), 5.35 (1H, s, H-8), 3.94 (3H, s, 9-OCH₃), 3.85 (3H, s, 11-OCH₃), 3.31 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-1'), 3.17 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-1'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 169.6 (C-2'), 162.8 (C-5), 160.8 (C-11), 157.6 (C-9), 153.4 (C-3a), 151.8 (C-7a), 150.0 (C-12c), 128.3 (C-12a), 118.2 (C-4a), 117.8 (C-12d), 113.0 (C-12b), 111.7 (C-8a), 105.3 (C-4), 104.3 (C-12), 104.1 (C-2), 99.6 (C-10), 56.3 (9-OCH₃), 55.5 (11-OCH₃), 38.2 (C-8), 34.4 (C-1')。以上数据与文献报道数据基本一致^[24], 故鉴定化合物 **21** 为 asaroidoxazine B。

化合物 **22**: 黄白色固体。分子式为 C₁₉H₁₈O₈; HR-ESI-MS m/z : 375.106 3 [M+H]⁺ (C₁₉H₁₉O₈⁺, 计算值 375.107 4)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 7.73 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.69 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.56 (1H, s, H-8), 6.51 (1H, s, 3'-OH), 4.05 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.97 (3H, s, 3-OCH₃), 3.96 (3H, s, 6-OCH₃), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 179.3 (C-4), 156.1 (C-2), 155.1 (C-7), 152.4 (C-5), 151.9 (C-9), 151.6 (C-4'), 148.9 (C-3'), 138.7 (C-3), 130.1 (C-6), 123.1 (C-1'), 122.4 (C-6'), 111.4 (C-2'), 111.0 (C-5'), 106.4 (C-10), 93.2 (C-8), 61.1 (6-OCH₃), 60.4 (3-OCH₃), 56.2 (7-OCH₃), 56.2 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道数据基本一致^[25], 故鉴定化合物 **22** 为蔓荆子黄素。

化合物 **23**: 黄绿色固体。分子式为 C₁₈H₁₆O₈; HR-ESI-MS m/z : 383.073 2 [M+Na]⁺ (C₁₈H₁₆O₈Na⁺, 计算值 383.073 7)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.95 (1H, s, 5-OH), 9.55 (1H, s, 3-OH), 8.80 (1H, s, 8-OH), 7.90 (1H, dd, $J = 8.6, 1.9$ Hz, H-6'), 7.87 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.17 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.56 (1H, s, H-6), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.5 (C-4), 153.8 (C-7), 152.3 (C-5), 150.5 (C-3'), 148.3 (C-4'), 146.4 (C-2), 143.9 (C-9), 136.1 (C-3), 125.9 (C-8), 123.6 (C-1'), 121.7 (C-6'), 111.5 (C-5'), 111.2 (C-2'), 103.4 (C-10), 95.1 (C-6), 56.4 (7-OCH₃), 55.6 (3'-OCH₃), 55.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道数据基本一致^[26], 故鉴定化合物 **23** 为 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-3,5,8-trihydroxy-7-methoxy-4H-1-benzopyran-4-one。

化合物 **24**: 黄色固体。分子式为 C₁₈H₁₆O₈; HR-

ESI-MS m/z : 361.090 2 $[M+H]^+$ ($C_{18}H_{17}O_8^+$, 计算值 361.091 8)。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 7.80 (1H, dd, J = 8.6, 1.9 Hz, H-6'), 7.75 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 7.13 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5'), 6.59 (1H, s, H-8), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.76 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 176.2 (C-4), 165.1 (C-5), 157.6 (C-7), 151.7 (C-9), 151.5 (C-2), 150.4 (C-3'), 148.4 (C-4'), 146.2 (C-6), 130.9 (C-3), 123.4 (C-1'), 121.4 (C-6'), 111.5 (C-5'), 110.9 (C-2'), 103.3 (C-10), 94.0 (C-8), 60.0 (3-OCH₃), 55.6 (3'-OCH₃), 55.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道数据基本一致^[27], 故鉴定化合物 **24** 为 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-5,6,7-trihydroxy-3-methoxy-4H-1-benzopyran-4-one。

化合物 **25**: 白色固体。分子式为 $C_{28}H_{42}O_3$; HR-ESI-MS m/z : 427.319 9 $[M+H]^+$ ($C_{28}H_{43}O_3^+$, 计算值 427.320 7)。 1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.66 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-6), 6.31 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-7), 5.49 (1H, dd, J = 6.0, 2.0 Hz, H-11), 5.27 (1H, dd, J = 15.0, 7.0 Hz, H-23), 5.20 (1H, dd, J = 15.0, 8.0 Hz, H-22), 3.81 (1H, m, H-3), 1.11 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 0.95 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-28), 0.87 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-27), 0.85 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-26), 0.78 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 144.2 (C-9), 136.9 (C-23), 136.7 (C-6), 133.6 (C-22), 131.8 (C-7), 120.7 (C-11), 84.0 (C-5), 79.7 (C-8), 66.8 (C-3), 57.2 (C-17), 49.3 (C-14), 44.8 (C-13), 44.3 (C-24), 42.4 (C-12), 41.3 (C-20), 39.2 (C-10), 36.9 (C-4), 34.4 (C-25), 33.7 (C-1), 31.3 (C-2), 29.8 (C-16), 25.9 (C-19), 21.8 (C-15), 21.2 (C-21), 20.5 (C-27), 20.1 (C-26), 18.2 (C-28), 13.4 (C-18)。以上数据与文献报道数据基本一致^[28], 故鉴定化合物 **25** 为 (22*E*,24*R*)-5 α ,8 α ,-过氧麦角甾-6,9,22-三烯-3 β -醇。

化合物 **26**: 白色固体。分子式为 $C_{28}H_{44}O_3$; HR-ESI-MS m/z : 429.336 1 $[M+H]^+$ ($C_{28}H_{45}O_3^+$, 计算值 429.336 3)。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.43 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-6), 6.22 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-7), 5.24 (1H, dd, J = 15.0, 7.0 Hz, H-23), 5.15 (1H, dd, J = 15.0, 8.0 Hz, H-22), 4.60 (1H, d, J = 4.5 Hz, 3-OH), 3.56 (1H, m, H-3), 0.96 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-19), 0.88 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.82 (3H, s, H-28), 0.80 (3H, s, H-26), 0.80 (3H, s, H-27), 0.76 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 135.6 (C-22), 135.2 (C-

6), 131.6 (C-23), 130.1 (C-7), 81.4 (C-5), 78.4 (C-8), 64.6 (C-3), 55.4 (C-17), 51.2 (C-14), 50.9 (C-9), 44.0 (C-13), 42.0 (C-24), 39.2 (C-20), 38.7 (C-4), 36.9 (C-10), 36.5 (C-12), 34.5 (C-2), 32.5 (C-25), 29.9 (C-1), 28.3 (C-16), 22.8 (C-15), 20.7 (C-21), 20.2 (C-11), 19.8 (C-27), 19.5 (C-26), 17.9 (C-19), 17.3 (C-28), 12.6 (C-18)。以上数据与文献报道数据基本一致^[29], 故鉴定化合物 **26** 为过氧麦角甾醇。

4 讨论

本研究运用现代多种色谱分离方法以及波谱技术对佛手的乙醇提取物中的化学成分进行了系统研究, 从中分离并鉴定了 26 个化合物, 包括 4 个 (1~4) 蒽醌类化合物、14 个 (5~18) 木脂素类化合物、3 个 (19~21) 生物碱类化合物、3 个 (22~24) 黄酮类化合物、2 个 (25、26) 甾醇类化合物, 所有化合物均为首次从佛手中分离得到。其中蒽醌类化合物和生物碱类化合物是首次从佛手中分离得到的化合物结构类型。经参考相关文献, 本研究从佛手中分离得到的化合物多具有良好的药理活性, 可能是佛手发挥药效的活性物质。其中蒽醌类化合物 **1**、**3**、**4** 具有良好的抗肿瘤以及抗病原微生物活性^[30], 化合物 **3**、**4** 还具有较强的抗炎活性^[31-32], 化合物 **5** 具有抗真菌活性^[33], 化合物 **9**、**12**、**14**、**15** 具有抗衰老作用^[34], 化合物 **19** 具有改善小鼠溃疡性结肠炎作用^[35], 化合物 **20** 具有抗结核活性^[36], 化合物 **22** 具有抗肿瘤、抗血小板活化等作用^[37-38], 甾醇类化合物对各种肿瘤细胞均有较强毒性^[39]。本研究进一步丰富了佛手的化学成分, 同时也为阐明佛手的药效物质基础、作用机制奠定基础, 为佛手未来的开发与利用提供科学参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 史俊豪, 丘琴, 刘晓芳, 等. 佛手化学成分和药理作用及其质量标志物 (Q-Marker) 预测分析 [J]. 中华中医药学刊, 2023, 41(4): 17-28.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 185.
- [3] 何云芳, 金晓玲. 佛手的研究现状及发展前景 [J]. 经济林研究, 2001, 19(4): 41-43.
- [4] 曹瑞, 郝二伟, 杜正彩, 等. 广佛手化学成分、药理作用的研究进展及质量标志物的预测分析 [J]. 中华中医药学刊, 2022, 40(9): 135-145.
- [5] 钟艳梅, 冯毅凡, 郭姣. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 的广佛手化学成分快速鉴定研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(12): 1965-1970.
- [6] Ma Q G, Wei R R, Yang M, *et al.* Isolation and

- characterization of neolignan derivatives with hepatoprotective and neuroprotective activities from the fruits of *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle [J]. *Bioorg Chem*, 2021, 107: 104622.
- [7] 张健, 钱大玮, 李友宾, 等. 菊花的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(1): 71-73.
- [8] 李鑫, 徐浩南, 李世兴, 等. “太白七药”朱砂七化学成分研究 [J]. 中草药, 2023, 54(4): 1043-1050.
- [9] 陆杰浪, 吴梅芳, 黄明月, 等. 篱蓼地下部分的化学成分研究 [J]. 中草药, 2023, 54(2): 473-483.
- [10] 喻凯, 李光, 李福双, 等. 猴头菌培养物化学成分研究 [J]. 菌物研究, 2014, 12 (2): 111-114.
- [11] 杨志玲, 蒋梅香, 李福双, 等. 城南细辛的化学成分研究 (II) [J]. 中药材, 2006, 29(2): 130-132.
- [12] Teresa J D E P, Villaseco M A, Hernández J M, *et al.* Complex acetylenes from the roots of *Ferula communis* [J]. *Planta Med*, 1986, 6: 458-462.
- [13] 孙浩理, 丁刚, 宋波, 等. 石柑子脂溶性化学成分研究 [J]. 中国药杂志, 2015, 50(14): 1186-1189.
- [14] Yang M, Xu X J, Xie C Y, *et al.* Separation and purification of arctiin, arctigenin, matairesinol, and lappaol F from *Fructus arctii* by high-speed counter-current chromatography [J]. *Sep Sci Technol*, 2013, 48(11): 1738-1744.
- [15] 赵琳, 王丽华, 向康林, 等. 连翘木脂素及半日花烷型二萜研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2020, 30(11): 680-686.
- [16] 秦智彬, 丁林芬, 李兰, 等. 牛蒡子化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27 (12): 2050-2055.
- [17] Zhao F, Wang L, Liu K. *In vitro* anti-inflammatory effects of arctigenin, a lignan from *Arctium lappa* L., through inhibition on iNOS pathway [J]. *J Ethnopharmacol*, 2009, 122(3): 457-462.
- [18] 岳正刚, 瞿佳辰, 朱承根, 等. 手掌参的化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35 (21): 2852-2861.
- [19] Luo G, Qato M K, Guenther T M. Hydrolysis of the 2', 3'-allylic epoxides of allylbenzene, estragole, eugenol, and safrole by both microsomal and cytosolic epoxide hydrolases [J]. *Drug Metab Dispos*, 1992, 20(3): 440-445.
- [20] 冉小库, 窦德强. 牛蒡子化学成分研究 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2013, 15(7): 71-72.
- [21] 于洋, 高昊, 戴毅, 等. 栀子中的木脂素类成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 509-514.
- [22] 王奇志, 梁敬钰. 吴茱萸化学成分研究 (英文) [J]. 药学报, 2004, 39(8): 605-608.
- [23] 赵晨光, 薛金凤, 马睿骁, 等. 蓍草化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(2): 185-193.
- [24] Ohta S, Oshimo S, Ohta E, *et al.* Asaroidoxazines from the roots of *Asarum asaroides* induce apoptosis in human neuroblastoma cells [J]. *J Nat Prod*, 2020, 83(10): 3050-3057.
- [25] 唐生安, 孙亮, 翟慧媛, 等. 艾叶化学成分的研究 [J]. 天津医科大学学报, 2011, 17(4): 461-463.
- [26] Su B N, Park E J, Vigo J S, *et al.* Activity-guided isolation of the chemical constituents of *Muntingia calabura* using a quinone reductase induction assay [J]. *Phytochemistry*, 2003, 63(3): 335-341.
- [27] Horie T, Tominaga H, Yoshida I, *et al.* Studies of the selective O-alkylation and dealkylation of flavonoids. XIV. A convenient method for synthesizing 5,6,7-trihydroxy-3-methoxyflavones from 6-hydroxy-3,5,7-trimethoxyflavones [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1993, 66(3): 877-881.
- [28] Yoshikawa K, Ikuta M, Arihara S, *et al.* Two new steroidal derivatives from the fruit body of *Chlorophyllum molybdites* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(8): 1030-1032.
- [29] 刘明爽, 田若丹, 葛梦焕, 等. 怀山药内生真菌 *Alternaria* sp. L12 的次生代谢产物研究 [J]. 中南药学, 2021, 19(3): 382-385.
- [30] 卢婧, 郭宇姝, 师超. 药用植物蒽醌类化合物来源和药理活性研究进展 [J]. 中医药导报, 2024, 30(1): 111-116.
- [31] 周雯, 骆亚莉, 马玉, 等. 基于网络药理学的黄芪治疗消化系统炎症作用机制研究 [J]. 中国处方药, 2021, 19(9): 1-6.
- [32] 文丽, 唐小涛, 李丽莉, 等. 一测多评法同时测定广西民族药野菠菜中 4 种成分的含量 [J]. 中医药导报, 2022, 28(1): 67-70.
- [33] Lee J Y, Moon S S, Hwang B K. Isolation and antifungal activity of kakuol, a propiophenone derivative from *Asarum sieboldii* rhizome [J]. *Pest Manag Sci*, 2005, 61(8): 821-825.
- [34] Su S, Wink M. Natural lignans from *Arctium lappa* as antiaging agents in *Caenorhabditis elegans* [J]. *Phytochemistry*, 2015, 117: 340-350.
- [35] 水寅萍, 濮之晨. 吴茱萸次碱调控 TGF- β 1/Smad3 信号通路改善小鼠溃疡性结肠炎的作用机制研究 [J]. 右江民族医学院学报, 2023, 45(5): 747-751.
- [36] Rukachaisirikul T, Siriwanakitt P, Sukcharoenphol K, *et al.* Chemical constituents and bioactivity of *Piper sarmentosum* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2004, 93(2/3): 173-176.
- [37] 张东姣, 赵彦焕, 樊丽伟, 等. 蔓荆子黄素对结直肠癌细胞增殖、周期和凋亡的影响及其可能的调控机制 [J]. 广西医学, 2021, 43(17): 2093-2099.
- [38] 熊秀琴, 熊琴琴, 刘凯贤, 等. 蔓荆子黄素通过磷脂酰肌醇-3 激酶/蛋白激酶 B 信号通路抗血小板活化的研究 [J]. 中国临床药理学杂志, 2022, 38(18): 2133-2137.
- [39] 邱蕴绮, 漆淑华, 张偲. 柳珊瑚中的甾醇类化合物及其生物活性研究进展 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 985-991.

[责任编辑 王文倩]