

• 化学成分 •

玉簪花中 1 个新的 E 环开裂螺甾烷

袁芳¹, 夏博伟^{1#}, 杨丽², 刘坤², 邓紫童², 张寿文¹, 何军伟^{1*}

1. 江西中医药大学 中药资源与民族药研究中心, 江西 南昌 330004

2. 江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004

摘要: 目的 研究玉簪 *Hosta plantaginea* 花中的化学成分及其抗炎活性。方法 采用 95% 和 70% 乙醇-水溶液渗漉提取, 石油醚和醋酸乙酯萃取, 通过 D101 大孔吸附树脂、硅胶、ODS 等柱色谱及制备液相色谱等方法进行化学成分的分离与纯化, 综合运用高分辨质谱、核磁共振谱、ECD 等技术进行结构鉴定, 并对所有化合物进行了抗炎活性评价。结果 从玉簪花乙醇提取物经醋酸乙酯萃取后的水层部位中得到了 10 个化合物, 包括 3 个甾体类 (1~3)、4 个黄酮类 (4~7)、2 个生物碱类 (8、9) 和 1 个脂肪酸 (10); 分别鉴定为 (8S,9R,10S,12S,13R,14R,16R,17S,20R,22S,25R,26R)-12,16-二羟基-22,26-环氧-26-甲氧基-5 α -胆甾-4-烯-3-酮 (1)、(2 α ,3 β ,5 α ,25R)-2-羟基螺甾烷-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃半乳糖苷 (2)、(25R)-2-羟基螺甾烷-3- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-[β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 3)]- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃半乳糖苷 (3)、鼠李柠檬素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (4)、槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷 (5)、异鼠李素-3-*O*-葡萄糖苷 (6)、异鼠李素-3-*O*-芸香糖苷 (7)、胸腺嘧啶 (8)、尿嘧啶 (9) 和肉豆蔻酸 (10)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为玉簪螺甾烷甾体 A; 化合物 4、6~8 和 10 为首次从天门冬科中分离得到, 化合物 5 为首次从玉簪属中分离得到。化合物 1 和 4 具有一定的抗炎作用。丰富了玉簪花的化学成分, 为其应用提供了一定的科学依据。

关键词: 玉簪花; 甾体; E 环开裂螺甾烷; 玉簪螺甾烷甾体 A; 鼠李柠檬素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷; 异鼠李素-3-*O*-葡萄糖苷; 肉豆蔻酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)08-2981-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.08.011

A new E-ring cleavage spirostan isolated from *Hosta plantaginea* flowerYUAN Fang¹, XIA Bowei¹, YANG Li², LIU Kun², DENG Zitong², ZHANG Shouwen¹, HE Junwei¹

1. Research Center of Natural Resources of Chinese Medicinal Materials and Ethnic Medicine, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

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

Abstract: Objective To investigate the chemical components in the *Hosta plantaginea* flower and evaluate their anti-inflammatory activities. **Method** The extraction was carried out using 95% and 70% ethanol aqueous solutions through percolation, followed by liquid-liquid extraction with petroleum ether and ethyl acetate. The chemical components were separated and purified by column chromatography methods such as D101 macroporous adsorption resin, silica gel, and ODS, as well as preparative liquid chromatography. Structural identification was conducted using high-resolution mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and circular dichroism spectrum (ECD). Moreover, the anti-inflammatory activities of all compounds were evaluated. **Results** Ten compounds were obtained from the aqueous layer of the *H. plantaginea* flower ethanol extract after extraction with ethyl acetate, including three steroids (1–3), four flavonoids (4–7), two alkaloids (8, 9), and one fatty acid (10). They were identified as (8S,9R,10S, 12S,13R,14R,16R,17S,20R,22S,25R,26R)-12,16-hydroxy-22,26-epoxy-26-methoxy-5 α -cholest-4-en-3-one (or hostaspirone A, 1), (2 α ,3 β ,5 α ,25R)-2-hydroxyspirostan-3-yl *O*- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-galactopyranoside (2), (25R)-3-(β -D-Glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-[β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-

收稿日期: 2026-02-25

基金项目: 中药资源可持续利用江西省重点实验室项目 (2024SSY07082)

作者简介: 袁芳, 女, 硕士研究生, 研究方向为民族药。E-mail: 2406874141@qq.com

#共同第一作者: 夏博伟, 男, 硕士研究生, 研究方向为民族药。E-mail: 2236607481@qq.com

*通信作者: 何军伟, 男, 博士, 教授, 研究方向为中药药效物质及作用机制研究。Tel: (0791)87118007 E-mail: hjwjn2008@163.com

galactopyranosyl)-5-spirostan-2 α -ol (3), rhamnocitrin-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside (4), quercetin-3-*O*- β -glucopyranoside (5), isorhamnetin 3-*O*-glucoside (6), isorhamnetin-3-*O*-rutinoside (7), thymine (8), uracil (9), and myristic acid (10), respectively.

Conclusion Compound 1 is the first steroid identified in this genus to exhibit an E-ring cleavage spirostan. Compounds 4, 6–8, and 10 were isolated for the first time from the family Asparagaceae, and compound 5 is reported here for the first time from the *Hosta* genus. In addition, compounds 1 and 4 have some anti-inflammatory effects. This study expands the chemical profile of *H. plantaginea* and provides a scientific foundation for its potential clinical applications.

Key words: *Hosta plantaginea* flower; steroid; E-ring cleavage spirostan; hostaspirone A; rhamnocitrin-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside; isorhamnetin 3-*O*-glucoside; myristic acid

玉簪 *Hosta plantaginea* (Lam.) Aschers. 花为我国传统抗炎草药^[1-2], 可用于治疗急性咽炎、慢性咽炎、慢性前列腺炎、前列腺增生等炎症类疾病^[3-8]。玉簪花具有丰富的化学成分, 包括黄酮类、甾体类、生物碱类、苯丙素类等^[9-10]。前期对玉簪花的乙醇提取物进行研究, 发现了一系列抗炎成分尤其是黄酮类物质^[11-20], 但仍有大量的抗炎活性成分未被发现, 尤其是甾体类研究比较缺乏。

为了深入阐明玉簪花的抗炎活性成分, 本研究从玉簪花乙醇提取物用醋酸乙酯萃取后的水层部位中获得了 10 个化合物, 包括 3 个甾体类(1~3)、4 个黄酮类(4~7)、2 个生物碱类(8、9)和 1 个脂肪酸(10), 分别鉴定为(8*S*,9*R*,10*S*,12*S*,13*R*,14*R*,16*R*,17*S*,20*R*,22*S*,25*R*,26*R*)-12,16-二羟基-22,26-环氧-26-甲氧基-5 α -胆甾-4-烯-3-酮 [(8*S*,9*R*,10*S*,12*S*,13*R*,14*R*,16*R*,17*S*,20*R*,22*S*,25*R*,26*R*)-12,16-hydroxy-22,26-epoxy-26-methoxy-5 α -cholest-4-en-3-one, 1]、(2 α ,3 β ,5 α ,25*R*)-2-羟基螺甾烷-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-吡喃半乳糖苷 [(2 α ,3 β ,5 α ,25*R*)-2-hydroxyspirostan-3-yl *O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-galactopyranoside, 2]、(25*R*)-2-羟基螺甾烷-3- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-[β -*D*-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 3)]- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-吡喃半乳糖苷 [(25*R*)-3-(β -*D*-Glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-[β -*D*-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-galactopyranosyl)-5-spirostan-2 α -ol, 3]、鼠李柠檬素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (rhamnocitrin-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 4)、槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*- β -glucopyranoside, 5)、异鼠李素-3-*O*-葡萄糖苷 (isorhamnetin 3-*O*-glucoside, 6)、异鼠李素-3-*O*-芸香糖苷 (isorhamnetin-3-*O*-rutinoside, 7)、胸腺嘧啶 (thymine, 8)、尿嘧啶 (uracil, 9) 和肉豆蔻酸 (myristic acid, 10), 结构见图 1。其中, 化合物 1 为新化合物, 命名为玉簪螺甾烷甾体 A; 化合物 4、

6~8 和 10 为首次从天门冬科中分离得到, 化合物 5 为首次从玉簪属中分离得到。化合物 1 和 4 具有较好的抗炎作用。

1 仪器与材料

AVANCE III-600 核磁共振波谱仪 (德国布鲁克公司); Agilent Q-TOF LC/MS G6538A 高分辨质谱仪 (美国安捷伦公司); LC-20ADXR 型高效液相分析色谱仪 (日本岛津公司); Autopol IV-T 旋光仪 (美国鲁道夫公司); J-1500 型圆二色谱仪 (日本 JASCO 公司); LC-6AD 型高效液相制备色谱仪 (日本岛津公司); R220SE 大型薄膜旋转蒸发器 (瑞士步琪公司); C-615 中压制备色谱仪 (瑞士步琪公司); InertSustain C₁₈ 分析型色谱柱 (250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m, 日本岛津公司); YMC-Pack ODS-A 制备型色谱柱 (250 mm \times 20 mm, 5 μ m, 日本岛津公司); 硅胶 (100~200、200~300 目, 青岛海洋化工有限公司); D101 大孔吸附树脂 (西安蓝晓科技新材料股份有限公司); SephadexTM LH-20 葡聚糖凝胶 (瑞典 GE 医疗公司); 薄层色谱硅胶板 (青岛海洋化工有限公司); 分析纯石油醚、醋酸乙酯、正丁醇、二氯甲烷、甲醇、乙醇 (西陇科学有限公司); 色谱级甲醇 (美国天地公司); 色谱级乙腈 (美国恩科公司); 脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS, 批号 L2880, 美国西格玛公司)。

玉簪花采集自河北省安国市, 经江西中医药大学钟国跃教授鉴定为玉簪属植物玉簪 *H. plantaginea* (Lam.) Aschers. 干燥的花, 样本 (YZH202109) 保存在江西中医药大学实验大楼 B622 实验室。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥的玉簪花 50.0 kg, 粉碎, 置于渗漉桶中, 室温下依次用 95% 和 70% 的乙醇-水溶液渗漉提取。合并渗漉液, 减压浓缩得玉簪花乙醇提取物 19.0 kg (HP)。将玉簪花乙醇提取物用适量水混悬, 依次用石油醚和醋酸乙酯等体积萃取 5 次, 合并萃取液,

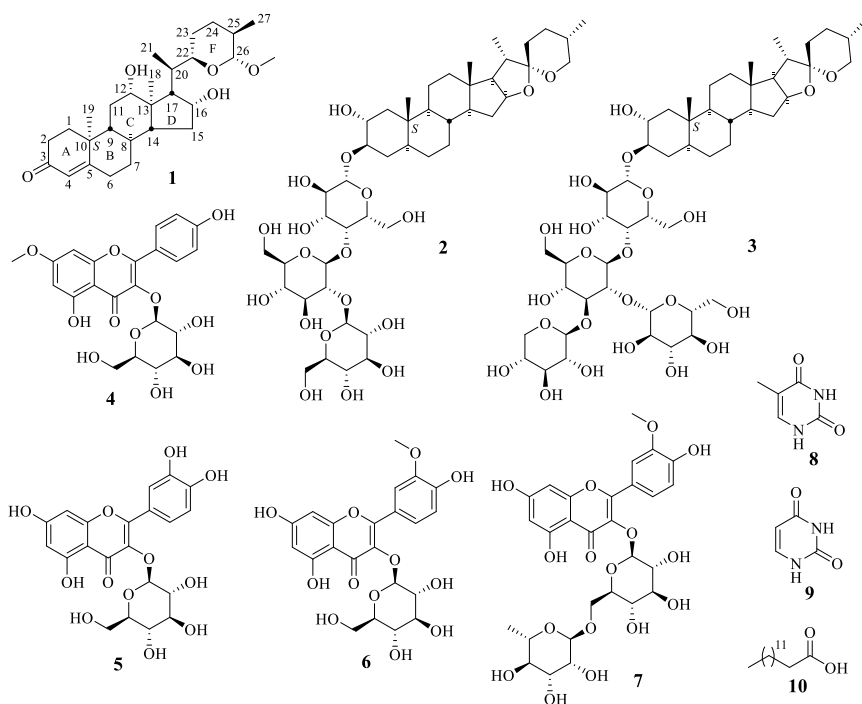


图1 化合物1~10的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—10

减压旋蒸除去溶剂，得石油醚部位 (HPA 1.65 kg)、醋酸乙酯部位(HPB 411 g)和水部位(HPC 16.9 kg)。

将 HPC 用适量水溶解，使用 D101 大孔吸附树脂进行粗分，按照极性由大到小顺序依次用水及 20%、40%、60%、80%、100%乙醇洗脱，减压旋蒸回收溶剂，得 HPC1~HPC6。HPC2 流分 (1 240.0 g) 采用开放硅胶色谱柱 (19.0 cm×63.0 cm) 色谱，以二氯甲烷-甲醇 (15 : 1、7 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 40) 梯度洗脱，并通过硅胶 TLC 检测合并为 8 个流分 (HPC21~HPC28)。HPC3 流分 (1 248.0 g) 采用开放硅胶色谱柱 (19.0 cm×63.0 cm) 色谱，以二氯甲烷-甲醇 (50 : 1、10 : 1、5 : 1、2 : 1、1 : 40) 梯度洗脱，减压除去溶剂，并通过硅胶 TLC 检测合并为 6 个流分 (HPC31~HPC36)，合并过程中，HPC35 有白色固体析出，使用甲醇重结晶得化合物 2 (1.37 g) 和 3 (10.83 g)。

经硅胶 TLC 检测后将 HPC22、HPC32 和 HPC42 合并，记为 HPC2b (251.39 g)。HPC2b 流分 (251.39 g) 采用开放硅胶色谱柱 (12.0 cm×60.0 cm) 色谱，以二氯甲烷-甲醇 (50 : 1、20 : 1、10 : 1、5 : 1、1 : 40) 梯度洗脱，减压除去溶剂，并通过硅胶 TLC 检测合并为 6 个流分 (HPC2b1~HPC2b6)。HPC23 流分 (55.70 g) 采用开放硅胶色谱柱 (10.0 cm×30.0 cm) 色谱，以二氯甲烷-甲醇 (50 : 1、20 : 1、1 :

40) 梯度洗脱，并通过硅胶 TLC 检测合并为 4 个流分 (HPC231~HPC234)。HPC233 流分 (36.92 g) 采用开放硅胶色谱柱 (7.0 cm×30.0 cm) 色谱，以二氯甲烷-甲醇 (30 : 1、20 : 1、1 : 40) 梯度洗脱，减压除去溶剂，并通过硅胶 TLC 检测合并为 6 个流分 (HPC2331~HPC2336)。HPC2334 流分合并过程中有棕黄色固体析出，使用甲醇重结晶得化合物 8 (102.3 mg) 和 9 (725.0 mg)。

经硅胶 TLC 检测，将流分 HPC2b3 和 HPC232 合并，记为 HPC2ba。HPC2ba 流分 (155.91 g) 采用开放硅胶色谱柱 (11.0 cm×70.0 cm) 色谱，以二氯甲烷-甲醇 (50 : 1、30 : 1、20 : 1、10 : 1、1 : 10) 梯度洗脱，减压除去溶剂，并通过硅胶 TLC 检测合并为 5 个流分 (HPC2ba1~HPC2ba5)。流分 HPC2ba4 (12.31 g)，用少量甲醇溶解，使用 Sephadex™ LH-20 葡聚糖凝胶色谱柱 (3.5 cm×110.0 cm)，甲醇作为洗脱剂进行柱色谱，经 HPLC 分析，选取 Fr. 44~80 合并，经 HPLC 制备 (64%甲醇-水，体积流量 10 mL/min) 得到化合物 4 (263.9 mg， $t_R=16.5$ min)。

HPC2ba2 流分 (17.07 g) 采用中压 ODS 色谱柱 (3.5 cm×37.0 cm) 色谱，用 30.0 g ODS 拌样，以甲醇-水体系 (10%、25%、40%、55%、70%、100%) 梯度洗脱，并通过硅胶 TLC 检测合并为 6 个流分 (HPC2ba21~HPC2ba26)。流分 HPC2ba25 合并过

程中有淡黄色固体析出,用甲醇重结晶得化合物 **1** (67.5 mg)。流分 HPC2ba26 合并过程中有白色固体析出,用甲醇重结晶得化合物 **10** (13.0 mg)。流分 HPC2ba24 (2.35 g),经 HPLC 制备 (30%乙腈-水,体积流量 10 mL/min) 得到化合物 **6** (10.2 mg, $t_R=7.3$ min) 和 **7** (8.3 mg, $t_R=9.6$ min)。

HPC2ba3 流分 (99.81 g) 采用开放硅胶色谱柱 (9.0 cm×37.0 cm) 色谱,以石油醚-醋酸乙酯 (4:1、2:1、1:1、1:5、0:1、甲醇) 梯度洗脱,并通过硅胶 TLC 检测合并为 6 个流分 (HPC2ba31~HPC2ba36)。其中流分 HPC2ba35 (8.20 g),使用 HPLC 制备 (25%乙腈-水,体积流量 10 mL/min) 得到化合物 **5** (73.0 mg, $t_R=14.8$ min)。

2.2 体外抗炎活性评价

LPS 诱导的小鼠单核巨噬细胞 (RAW264.7) 模型是目前常用于评价单体化合物或提取物的体外抗炎活性^[14-15]。其中,检测一氧化氮 (NO) 的含量是该模型的关键评价指标。选取对数生长期的细胞,按 3×10^4 个/孔的密度均匀接种于 96 孔板中,在恒温培养箱中培养 24 h,实验分为空白组、模型组和给药组。给药组使用不同浓度的化合物溶液预处理细胞 1 h 后,用 LPS (1 $\mu\text{g/mL}$) 处理细胞 24 h,模型组用 LPS (1 $\mu\text{g/mL}$) 处理细胞 24 h,空白组不使用 LPS 和药物处理。收集细胞上清液,按照 50 μL /孔加入 96 孔板中,加入 Griess Reagent I 和 Griess Reagent II 试剂。避光孵育 10 min 后用酶标仪测定 540 nm 波长处的吸光度 (A) 值。按公式计算 NO 生成抑制率。

$$\text{NO 生成抑制率} = (A_{\text{模型}} - A_{\text{给药}}) / (A_{\text{模型}} - A_{\text{空白}})$$

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末,经 HPLC 测定其纯度为 99.3%, $[\alpha]_D^{25} + 92.3$ (c 0.2 CH₃OH), HPLC-UV (乙腈-水) λ_{max} : 240 nm。HR-ESI-MS (正离子模式) 给出准分子离子峰 m/z 461.326 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calcd for C₂₈H₄₅O₅, 461.326 2), 确定其分子式为 C₂₈H₄₄O₅, 计算不饱和度为 7。

¹H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*₅) 图谱中显示 44 个氢信号 (表 1), 其中低场区显示 2 个活泼氢信号 [δ_{H} 5.86~5.87 (2H, m, 16-OH), 5.66 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, 12-OH)] 和 1 个烯烃氢信号 [δ_{H} 5.86~5.87 (2H, m, H-4)], 以及 4 个连氧的次甲基氢信号 [δ_{H} 4.67 (1H, m, H-16), 4.63 (1H, m, H-26), 4.36 (1H, brd, $J =$

表 1 化合物 **1** 的氢谱和碳谱数据 (600/150 MHz, pyridine-*d*₅)

Table 1 ¹H and ¹³C-NMR data of compound **1** (600/150 MHz, pyridine-*d*₅)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	DEPT 135
1	2.40 (1H, m), 1.50 (1H, m)	36.1	CH ₂
2	2.32 (1H, m), 1.62 (1H, m)	34.7	CH ₂
3		198.7	C
4	5.86~5.87 (2H, m)	124.6	CH
5		170.7	C
6	2.27 (1H, m), 2.14 (1H, brd, $J = 14.3$ Hz)	33.2	CH ₂
7	1.87 (1H, m), 0.90 (1H, m)	32.2	CH ₂
8	1.57 (1H, m)	34.7	CH
9	0.96 (1H, m)	53.2	CH
10		38.9	C
11	1.83 (1H, m), 1.65~1.66 (2H, m)	31.7	CH ₂
12	3.63 (1H, m)	78.2	CH
13		49.2	C
14	0.92 (1H, m)	53.1	CH
15	2.36 (1H, m), 1.75 (1H, m)	36.9	CH ₂
16	4.67 (1H, m)	72.9	CH
17	1.68 (1H, m)	61.2	CH
18	1.44 (3H, s)	10.7	CH ₃
19	1.05 (3H, s)	17.4	CH ₃
20	2.59 (1H, m)	36.6	CH
21	1.64 (3H, d, $J = 7.0$ Hz)	15.4	CH ₃
22	4.36 (1H, brd, $J = 10.9$ Hz)	73.1	CH
23	1.72 (1H, m), 1.54 (1H, m)	29.5	CH ₂
24	1.69 (1H, m), 1.42 (1H, m)	27.3	CH ₂
25	1.65~1.66 (2H, m)	35.6	CH
26	1.62 (1H, brs)	103.1	CH
27	0.88 (3H, d, $J = 5.5$ Hz)	17.3	CH ₃
12-OH	5.66 (1H, d, $J = 4.6$ Hz)		
16-OH	5.86~5.87 (2H, m)		
26-OCH ₃	3.50 (3H, s)	55.9	CH ₃

10.9 Hz, H-22), 3.63 (1H, m, H-12)]。此外,还含有 1 个甲氧基氢信号 [δ_{H} 3.53 (3H, s, 26-OCH₃)], 4 个甲基氢信号 [δ_{H} 1.64 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 21-CH₃), 1.44 (3H, s, 18-CH₃), 1.05 (3H, s, 19-CH₃), 0.88 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, 27-CH₃)]。

¹³C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*₅) 图谱中共显示 28 个碳信号 (表 1), 结合 DEPT 135 图谱可知, 包括 4 个叔 C (δ_{C} 198.7, 170.7, 49.2, 38.9), 11 个 CH (δ_{C} 124.6, 103.1, 78.2, 73.1, 72.9, 61.2, 53.2, 53.1, 36.6, 35.6, 34.7), 8 个 CH₂ (δ_{C} 36.9, 36.1, 34.7, 33.2,

32.2, 31.7, 29.5, 27.3), 4个CH₃ (δ_c 17.4, 17.3, 15.4, 10.7) 和1个连氧的CH₃ (δ_c 55.9), 这个为典型的螺甾烷类结构母核上联有1个甲氧基。其中, 1个 α,β 不饱和酮 [δ_c 198.7 (C-3), 170.7 (c-5), 124.6 (C-4)]、4个连氧的次甲基碳信号 [δ_c 103.1 (C-26), 78.2 (C-12), 73.1 (C-22), 72.9 (C-16)]。通过HSQC谱将直接相连接的氢信号和碳信号进行连接, 见表1。

通过¹H-¹H COSY图谱分析可以得到以下6个结构片段: C-2/C-3、C-6/C-7/C-8/C-9/C-11/C-12/12-OH、C-8/C-14/C-15/C-16/C-17/C-20、C-16/16-OH、21-CH₃/C-20/C-22/C-23/C-24/C-25/C-26和C-26/27-CH₃, 见图2。在HMBC图谱中, H-4与C-2/C-6/C-10有相关、19-CH₃与C-1/C-5/C-9/C-10有相关、18-CH₃与C-12/C-13/C-14/C-17有相关、21-CH₃与C-17/C-20/C-22有相关、27-CH₃与C-24/C-25/C-26有相关、26-OCH₃与C-26有相关、12-OH与C-11/C-12/C-13有关、16-OH与C-15/C-16/C-17有关、H-26与26-OCH₃/C-22/C-24有关、H-22与C-17/C-20/C-21/C-24/C-26有关, 从而确定化合物1的平面结构, 见图2。查阅文献发现, 化合物1与minabeolide-6结构类似, 但比该结构多出12-OH且26位的羰基变成甲氧基^[21]。

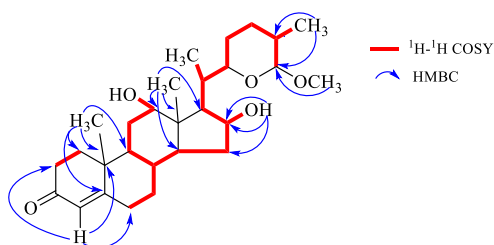


图2 化合物1中关键的¹H-¹H COSY和HMBC相关
Fig. 2 ¹H-¹H COSY and key HMBC correlations of compound 1

在ROESY图谱中, 21-CH₃与H-7 α /H-26/H-16有相关、H-12与H-14/H-7 α 有相关、H-7 α 与H-9有相关、H-6 α 与H-14有相关, 故这些氢均为 α 构型。19-CH₃与H-8/H-6 β /H-15有相关、18-CH₃与H-7 β /H-20有相关, 故这些氢均为 β 构型。此外, H-16与H-26/27-CH₃有相关。至此, 确定化合物1的相对构型。

化合物1中具有经典的 α,β 不饱和环己酮结构, 因此可以通过圆二色谱在 ~ 320 nm ($n \rightarrow \pi^*$) 和 ~ 250 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) 处的Cotton效应来确定, 即10S构型对应的是 ~ 320 nm为负Cotton效应和 ~ 250 nm为

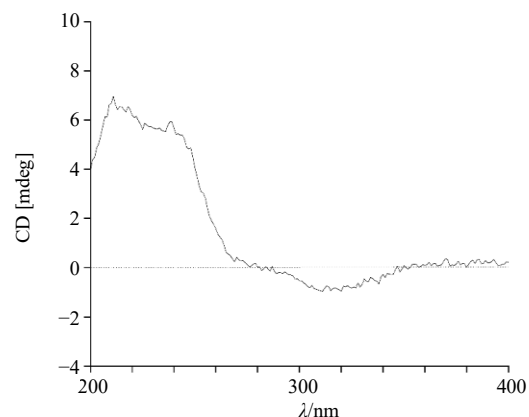


图3 化合物1的CD图谱

Fig. 3 CD spectrum of compound 1

正Cotton效应, 10R构型对应的是 ~ 320 nm为正Cotton效应和 ~ 250 nm为负Cotton效应^[22-24]。由图3可知, 化合物1在 ~ 320 nm和 ~ 250 nm处分别具有负和正的Cotton效应, 故确定为10S。进一步查阅玉簪属的螺甾烷类成分, 发现其C-10均为S构型, 故本研究中C-10位的构型与本属中其他螺甾烷类的生物合成途径是保持一致的^[2]。此外, minabeolide-6结构中C-10和C-25的构型分别为R和S构型^[21]。至此化合物1鉴定为(8S,9R,10S,12S,13R,14R,16R,17S,20R,22S,25R,26R)-12,16-二羟基-22,26-环氧-26-甲氧基-5 α -胆甾-4-烯-3-酮。

经过SciFinder网络检索, 未发现相关报道, 表明化合物1为新化合物, 命名为玉簪螺甾烷甾体A (hostaspirone A)。

化合物2: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 5.30 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 5.17 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.96 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 1.14 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-21), 0.82 (3H, s, H-18), 0.69~0.74 (6H, m, H-27, 19); ¹³C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 46.0 (C-1), 70.8 (C-2), 85.1 (C-3), 34.5 (C-4), 45.0 (C-5), 28.4 (C-6), 32.6 (C-7), 34.9 (C-8), 54.7 (C-9), 37.2 (C-10), 21.8 (C-11), 40.4 (C-12), 41.1 (C-13), 56.7 (C-14), 32.5 (C-15), 81.5 (C-16), 63.3 (C-17), 17.0 (C-18), 13.8 (C-19), 42.3 (C-20), 15.4 (C-21), 109.6 (C-22), 32.2 (C-23), 29.6 (C-24), 31.0 (C-25), 67.2 (C-26), 17.7 (C-27), 105.5 (C-1'), 73.1 (C-2'), 75.9 (C-3'), 81.4 (C-4'), 75.9 (C-5'), 60.7 (C-6'), 103.8 (C-1''), 86.4 (C-2''), 78.1 (C-3''), 70.8 (C-4''), 79.4 (C-5''), 62.1 (C-6''), 107.3 (C-1'''), 77.0 (C-2'''), 78.9 (C-3'''),

72.1 (C-4'''), 78.6 (C-5'''), 63.6 (C-6''')。以上核磁数据与文献对比一致^[25], 故鉴定化合物 **2** 为(2 α ,3 β ,5 α ,25R)-2-羟基螺甾烷-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 **3**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 5.59 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'''), 5.25 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'''), 5.22 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''), 4.92 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 1.12 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-21), 0.80 (3H, s, H-18), 0.69 (6H, s, H-19, 27); ¹³C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 45.9 (C-1), 70.8 (C-2), 84.6 (C-3), 34.4 (C-4), 44.9 (C-5), 28.4 (C-6), 32.4 (C-7), 34.9 (C-8), 54.7 (C-9), 37.1 (C-10), 21.7 (C-11), 40.4 (C-12), 41.1 (C-13), 56.6 (C-14), 32.5 (C-15), 81.4 (C-16), 63.3 (C-17), 16.9 (C-18), 13.8 (C-19), 42.3 (C-20), 15.3 (C-21), 109.6 (C-22), 32.1 (C-23), 29.6 (C-24), 30.9 (C-25), 67.2 (C-26), 17.7 (C-27), 103.6 (C-1'), 72.9 (C-2'), 75.8 (C-3'), 79.7 (C-4'), 76.1 (C-5'), 60.9 (C-6'), 105.1 (C-1''), 81.6 (C-2''), 87.3 (C-3''), 71.0 (C-4''), 77.9 (C-5''), 63.3 (C-6''), 105.1 (C-1'''), 76.4 (C-2'''), 78.5 (C-3'''), 71.7 (C-4'''), 78.8 (C-5'''), 63.0 (C-6'''), 105.3 (C-1'''), 75.4 (C-2'''), 79.0 (C-3'''), 71.1 (C-4'''), 67.7 (C-5''')。以上核磁数据与文献对比一致^[26], 故鉴定化合物 **3** 为(25R)-2-羟基螺甾烷-3- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-[β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 3)]- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 10.21 (1H, s, 4'-OH), 8.08 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.74 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.38 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-6), 5.49 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''), 3.86 (1H, s, 7-OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.3 (C-2), 133.4 (C-3), 177.6 (C-4), 160.9 (C-5), 97.9 (C-6), 165.1 (C-7), 92.3 (C-8), 156.5 (C-9), 105.0 (C-10), 120.8 (C-1'), 131.0 (C-2',6'), 115.1 (C-3',5'), 160.1 (C-4'), 100.8 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.5 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上核磁数据与文献对比一致^[27], 故鉴定化合物 **4** 为鼠李柠檬素-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 10.94 (1H, s, 7-OH), 9.78 (1H, s, 4'-OH), 9.27 (1H, s, 3'-OH), 7.59 (2H, d, *J* = 6.6 Hz, H-2', 6'), 6.85 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.42 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, s, H-6), 5.32 (1H, s, H-1''); ¹³C-

NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.4 (C-2), 133.4 (C-3), 177.5 (C-4), 161.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.3 (C-7), 93.7 (C-8), 156.3 (C-9), 104.0 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.9 (C-3'), 148.6 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.8 (C-6'), 101.0 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.6 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.7 (C-5''), 61.1 (C-6'')。以上核磁数据与文献对比一致^[28], 故鉴定化合物 **5** 为槲皮素-3-O-葡萄糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 7-OH), 9.80 (1H, s, 4'-OH), 7.94-7.97 (1H, m, H-2'), 7.50 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.93 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.45 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, s, H-6), 5.58 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 3.85 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.4 (C-2), 133.0 (C-3), 177.4 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.7 (C-8), 156.3 (C-9), 104.1 (C-10), 121.1 (C-1'), 113.5 (C-2), 149.4 (C-3'), 146.9 (C-4'), 115.2 (C-5'), 122.0 (C-6'), 101.0 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.6 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.7 (C-5''), 61.1 (C-6'')。以上核磁数据与文献对比一致^[29], 故鉴定化合物 **6** 为异鼠李素-3-O-葡萄糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.58 (1H, s, 5-OH), 10.87 (1H, s, 7-OH), 9.82 (1H, s, 4'-OH), 7.86 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 7.52 (1H, d, *J* = 12.6 Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5'), 6.43 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 6.21 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 5.44 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-1''), 5.15 (1H, s, H-1'''), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.5 (C-2), 133.0 (C-3), 177.3 (C-4), 161.2 (C-5), 98.8 (C-6), 164.4 (C-7), 93.8 (C-8), 156.5 (C-9), 104.0 (C-10), 121.1 (C-1'), 113.3 (C-2'), 149.4 (C-3'), 146.9 (C-4'), 115.3 (C-5'), 122.3 (C-6'), 101.2 (C-1''), 74.3 (C-2''), 76.4 (C-3''), 70.6 (C-4''), 75.9 (C-5''), 66.8 (C-6''), 100.9 (C-1'''), 70.1 (C-2'''), 70.3 (C-3'''), 71.8 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.7 (C-6''')。以上核磁数据与文献对比一致^[30], 故鉴定化合物 **7** 为异鼠李素-3-O-芸香糖苷。

化合物 **8**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.99 (1H, s, H-3), 10.57 (1H, s, H-1), 7.24 (1H, s, H-6), 1.72 (3H, d, *J* = 1.2 Hz, 5-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.0 (C-2), 151.5 (C-4), 107.7 (C-5), 137.8 (C-6), 11.8 (5-CH₃)。以上核磁数据与文献对比一致^[31], 故鉴定化合物 **8** 为

胸腺嘧啶。

化合物 **9**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.00 (1H, s, H-3), 10.80 (1H, s, H-1), 7.38 (1H, dd, *J* = 7.8, 5.4 Hz, H-6), 5.45 (1H, dd, *J* = 7.8, 2.4 Hz, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.4 (C-2), 151.6 (C-4), 100.3 (C-5), 142.3 (C-6)。以上核磁数据与文献对比一致^[31], 故鉴定化合物 **9** 为尿嘧啶。

化合物 **10**: 白色固体。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.35 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.25 (20H, s, H-4~13), 0.88 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-14); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 180.0 (C-1), 34.2 (C-2), 24.8 (C-3), 29.2 (C-4), 29.4 (C-5), 29.7 (C-6), 29.8 (C-7), 29.8 (C-8), 29.9 (C-9), 29.5 (C-10), 29.6 (C-11), 32.1 (C-12), 22.8 (C-13), 14.3 (C-14)。以上核磁数据与文献对比一致^[32], 故鉴定化合物 **10** 为肉豆蔻酸。

3.2 体外抗炎活性评价

采用 LPS 诱导 RAW264.7 细胞模型, 评价了上述所有化合物在 40 μ mol/L 浓度时对 NO 释放的抑制作用, 抑制率分别为(25.21 \pm 0.91)%、(8.35 \pm 0.35)%、(17.43 \pm 1.93)%、(24.71 \pm 1.78)%、(12.25 \pm 4.40)%、(6.93 \pm 2.13)%、(11.79 \pm 2.76)%、(-7.52 \pm 0.67)%、(8.54 \pm 0.67)%和(5.83 \pm 0.96)%。结果表明, 化合物 **1** 和 **4** 具有一定的体外抗炎作用。

4 讨论

本研究从玉簪花乙醇提取物中的水萃取部位分离纯化得到了 3 个甾体类、4 个黄酮类、2 个生物碱类和 1 个脂肪酸。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **4**、**6**~**8** 和 **10** 为首次从天门冬科中分离得到, 化合物 **5** 为首次从玉簪属中分离得到。其中, 化合物 **1** 为 E 环开裂的螺甾烷, 该类结构在唇形科中较为常见, 但在玉簪属中属于首次发现^[2]。此外, 玉簪属中已报道超 60 个甾体类成分, 含 39 个螺甾烷类, 其 10 位碳的构型均为 *S*^[2], 而本研究获得的 3 个螺甾烷类的 10 位碳的构型也均为 *S*。然而, 该类成分的 25 位碳既有 *S* 构型也有 *R* 构型, 本研究获得的化合物 **1** 中 25 位碳构型为 *R* 构型而化合物 **2** 和 **3** 中 25 位碳构型为 *S* 构型。

本研究还对分离得到的 10 个单体化合物进行了体外的抗炎活性评价, 发现化合物 **1** 和 **4** 具有一定的抗炎作用, 化合物 **4** 在已有文献中报道对 LPS 诱导的 RAW264.7 细胞释放的 NO 也具有较弱的抗

炎作用, 其半数抑制浓度为 77.84 μ mol/L^[33], 为玉簪花的临床应用提供了一定的科学依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第十四卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1980: 49-50.
- [2] Yang L, He J W. Traditional uses, phytochemistry, pharmacology and toxicological aspects of the genus *Hosta* (Liliaceae): A comprehensive review [J]. *J Ethnopharmacol*, 2021, 265: 113323.
- [3] He J W, Wang H L, Li X M, et al. Uncovering the benign prostatic hyperplasia protective mechanism of *Hosta plantaginea* flower fractions: AMPK/JAK pathways inhibition [J]. *J Ethnopharmacol*, 2025, 353(Pt B): 120362.
- [4] Li X M, Wang J S, Liang J, et al. *Hosta plantaginea* flower ameliorates chronic pharyngitis by suppressing inflammation via the JAK-STAT/PI3K/MAPK signaling axis in rats [J]. *Chem Biodivers*, 2025, 22(7): e202403254.
- [5] Wang H L, Li X M, Xia B W, et al. Amelioration of chronic prostatitis by fractions of Mongolian medicine *Hosta plantaginea* flowers via inhibition of NF- κ B, MAPKs, JAK-STAT, and PI3K-Akt signaling pathways in rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2023, 307: 116245.
- [6] Wang J S, Cao L, Wang H L, et al. Therapeutic effect of *Hosta plantaginea* (Lam.) Aschers flowers on acute pharyngitis through inhibition of multi-inflammatory pathways in rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2024, 318: 116966.
- [7] Wang H L, Mu Z Q, Liang J, et al. *Hosta plantaginea* (Lam.) Aschers flower modulates inflammation and amino acid metabolism by inhibiting NF- κ B/MAPK/JAK-STAT/PI3K-Akt and AMPK pathways to alleviate benign prostatic hyperplasia in rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2025, 337: 118970.
- [8] Yang L, Zhang F X, He W W, et al. Extraction optimization and constituent analysis of total flavonoid from *Hosta plantaginea* (Lam.) Aschers flowers and its ameliorative effect on chronic prostatitis via inhibition of multiple inflammatory pathways in rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2024, 318: 116922.
- [9] Xia B W, Li X M, Zhang Q C, et al. Revealing the anti-inflammatory mechanism and effective constituents of *Hosta plantaginea* flowers by a strategy integrating network pharmacology, molecular docking, and experimental verification [J]. *Eur J Integr Med*, 2024, 71: 102400.
- [10] Yang L, He J W. *Hosta plantaginea* (Lam.) Aschers (Yuzan): An overview on its botany, traditional use,

- phytochemistry, quality control and pharmacology [J]. *RSC Adv*, 2019, 9(60): 35050-35058.
- [11] He J W, Yang L, Mu Z Q, *et al.* Anti-inflammatory and antioxidant activities of flavonoids from the flowers of *Hosta plantaginea* [J]. *RSC Adv*, 2018, 8(32): 18175-18179.
- [12] He J W, Huang X Y, Wang Y Q, *et al.* A new flavonol glycoside from the flowers of *Hosta plantaginea* with cyclooxygenases-1/2 inhibitory and antioxidant activities [J]. *Nat Prod Res*, 2019, 33(11): 1599-1604.
- [13] He J W, Guo P, Yang L, *et al.* Anti-inflammatory constituents isolated from the flowers of *Hosta plantaginea* via suppression of the NF- κ B signaling pathway in LPS-stimulated RAW 264.7 macrophages [J]. *RSC Adv*, 2023, 13(11): 7179-7184.
- [14] Fang Y W, Yang L, He J W. Plantanone C attenuates LPS-stimulated inflammation by inhibiting NF- κ B/iNOS/COX-2/MAPKs/Akt pathways in RAW 264.7 macrophages [J]. *Biomed Pharmacother*, 2021, 143: 112104.
- [15] Fang Y W, Wang H L, Xia X Y, *et al.* Kaempferol 3-O-(2-G-glucosylrutinoside)-7-O-glucoside isolated from the flowers of *Hosta plantaginea* exerts anti-inflammatory activity via suppression of NF- κ B, MAPKs and Akt pathways in RAW 264.7 cells [J]. *Biomed Pharmacother*, 2022, 153: 113295.
- [16] Yang L, Jiang S T, Zhou Q G, *et al.* Chemical constituents from the flower of *Hosta plantaginea* with cyclooxygenases inhibition and antioxidant activities and their chemotaxonomic significance [J]. *Molecules*, 2017, 22(11): 1825.
- [17] Yang L, Lin Y M, He Z W, *et al.* Hostaflavanol A, a new anti-inflammatory and antioxidant activities flavanol from the flowers of *Hosta plantaginea* [J]. *Med Chem Res*, 2020, 29(3): 426-430.
- [18] Yang L, Zhu Y Y, He Z W, *et al.* Plantanone D, a new rare methyl-flavonoid from the flowers of *Hosta plantaginea* with anti-inflammatory and antioxidant activities [J]. *Nat Prod Res*, 2021, 35(22): 4331-4337.
- [19] Yang Y T, Xia B W, Ouyang H, *et al.* Rapid two-step isolation of kaempferol from the *Hosta plantaginea* flower and its anti-inflammatory mechanism: Evidence from network pharmacology, molecular docking, molecular dynamics simulation, and experimental validation [J]. *Separations*, 2025, 12(6): 138.
- [20] Yang L, He J W. Anti-inflammatory effects of flavonoids and phenylethanoid glycosides from *Hosta plantaginea* flowers in LPS-stimulated RAW 264.7 macrophages through inhibition of the NF- κ B signaling pathway [J]. *BMC Complementary Med Ther*, 2022, 22(1): 55.
- [21] Ksebati M B, Schmitz F J. Minabeolides: A group of withanolides from a soft coral, *Minabea* sp [J]. *J Org Chem*, 1988, 53(17): 3926-3929.
- [22] Li C S, Liu L X, Pan W T, *et al.* Potential chiral fluorescent molecular probes based on an α , β -unsaturated ketone for anion detection [J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 18838.
- [23] Liu K Y, Yang J, Tang Y Y, *et al.* Bioassay-guided isolation of anti-leukemic steroids from *Aglaia abbreviata* by inducing apoptosis [J]. *Bioorg Chem*, 2024, 144: 107147.
- [24] Wang Y Q, Bao L, Yang X L, *et al.* Four new cuparene-type sesquiterpenes from *Flammulina velutipes* [J]. *Helv Chim Acta*, 2012, 95(2): 261-267.
- [25] Jiang Y, Wang N L, Yao X S, *et al.* Steroidal saponins from the bulbs of *Allium chinense* [J]. *Stud Plant Sci*, 2019, 6: 212-219.
- [26] Yada H, Kimura T, Suzuki M, *et al.* New steroidal saponin from *Hosta sieboldiana* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2010, 74(4): 861-864.
- [27] 吴晓, 刘银芳, 刘春宇. 沙苑子化学成分研究 [J]. 安徽中医药大学学报, 2014, 33(3): 91-94.
- [28] Pistelli L, Noccioli C, Bertoli A, *et al.* Chemical composition and volatile constituents of *Anthyllis barba-jovis* [J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21(5): 418-425.
- [29] 张援虎, 何丽, 关焕玉, 等. 追风伞中黄酮类成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(14): 1824-1826.
- [30] Su X C, Chen L, Aisa H A. Flavonoids and sterols from *Alhagi sparsifolia* [J]. *Chem Nat Compd*, 2008, 44(3): 365.
- [31] 张兴平, 周轶平, 缪晶茜, 等. 喙尾琵琶甲化学成分的研究 [J]. 中草药, 2025, 56(4): 1130-1137.
- [32] 徐丹丹, 周洪波, 房志坚. 粗叶悬钩子的化学成分研究 [J]. 广东药学院学报, 2012, 28(2): 142-144.
- [33] Zhong Y L, Zhang Y B, Luo D, *et al.* Two new compounds from *Wedelia chinensis* and their anti-inflammatory activities [J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(12): 3459-3462.

[责任编辑 王文倩]