

槲寄生中的新倍半萜类化合物

潘娟^{1,2}, 王丹妮^{1,2}, 郝智超^{1,2}, 刘培^{1,2}, 邹海丹^{1,2}, 陈庆山^{2,3}, 张丽莉^{2,3}, 匡海学^{1,2}, 刘艳^{1,2*}

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

2. 黑龙江中医药大学, 中药生物遗传学学科, 黑龙江 哈尔滨 150040

3. 东北农业大学, 黑龙江 哈尔滨 150030

摘要: **目的** 对檀香科槲寄生属植物槲寄生 *Viscum coloratum* 干燥地上部分的化学成分进行系统研究。**方法** 采用连续加热回流提取法以及大孔树脂柱吸附法进行有效组分富集; 综合运用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 及 HPLC 等色谱方法, 对其化学成分进行分离纯化; 通过 UV、IR、1D-NMR、2D-NMR、MS 等波谱学手段, 对所分得的单体化合物进行结构鉴定。利用脂多糖诱导小鼠巨噬细胞 (RAW264.7) 建立的炎症模型, 测定分离得到的单体化合物的抗炎作用。**结果** 从槲寄生 95% 乙醇提取物中分离并鉴定了 37 个化合物, 分别鉴定为 10-(7-((1R)-1,3-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-1-yl) propylidene)propane-11,15-diol (**1**)、大瑶灵芝内酯 A (**2**)、脱落酸 (**3**)、桦木酸甲酯 (**4**)、齐墩果酸 (**5**)、白桦脂酸 (**6**)、3,28-二羟基羽扇豆醇 (**7**)、(-)-黑麦草内酯 (**8**)、betulinic 3 β -hydroxy-11 α ,12 α -epoxyoleanan-28,13 β -olide (**9**)、松柏苷 (**10**)、松脂酚 (**11**)、滨蒿内酯 (**12**)、紫丁香苷 (**13**)、threo-syringylglycerol-8-*O*-4'-(sinapyl alcohol) ether (**14**)、香茶菜苷 II (**15**)、阿魏酸 (**16**)、落叶松脂醇-4'-*O*- β -D-葡萄糖苷 (**17**)、(-)-里奥树脂醇-3 α -*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (**18**)、(+)-南烛木树脂酚 (**19**)、咖啡酸 (**20**)、(-)-5'-甲氧基松脂素 (**21**)、(-)-松脂素-4,4'-二-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (**22**)、苦玄参苷 C (**23**)、(-)-丁香树脂酚 (**24**)、柚皮素 (**25**)、槲皮素 (**26**)、7,3',4'-三甲基槲皮素 (**27**)、高圣草素 (**28**)、2-hydroxy-4-*O*- α -L-(3,5,7-trihydroxy-4-oxo-4*H*-chromen-2-yl) phenylarabinofuranoside (**29**)、香草酸 (**30**)、羟基酪醇 (**31**)、邻苯二甲酸二丁酯 (**32**)、salicyl alcohol-1-*O*- β -D (3'-benzoyl) glucopyranoside (**33**)、methyl 2-*O*- β -D-glucopyranosylbenzoate (**34**)、succinic acid monobutyl ester (**35**)、1-ethyl nonanedioate (**36**)、1-azeloyl-rac-glycer (**37**)。**结论** 化合物 **1** 为新化合物, 命名为 α -反式柠檬烯二醇; 化合物 **4**、**9**、**10**、**14**、**15**、**17**、**22**、**23**、**31**、**32**、**34**~**37** 为首次从檀香科中分离得到, 化合物 **12**、**33** 为首次从槲寄生属植物中分离得到, 化合物 **11**、**21**、**24** 为首次从槲寄生中分离得到。体外活性研究结果表明, 化合物 **1**、**26**、**27**、**30** 抗炎活性最为显著。

关键词: 檀香科; 槲寄生; 倍半萜; 抗炎活性; α -反式柠檬烯二醇; 桦木酸甲酯; 松脂酚; 7,3',4'-三甲基槲皮素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2025)17-6093-15

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.17.002

A new sesquiterpene from *Viscum coloratum*

PAN Juan^{1,2}, WANG Danni^{1,2}, HAO Zhichao^{1,2}, LIU Pei^{1,2}, ZOU Haidan^{1,2}, CHEN Qingshan^{2,3}, ZHANG Lili^{2,3}, KUANG Haixue^{1,2}, LIU Yan^{1,2}

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

2. Heilongjiang University of Chinese Medicine, Traditional Chinese medicine (TCM) biological genetics, Harbin 150040, China

3. Northeast Agricultural University, Traditional Chinese medicine (TCM) biological genetics, Harbin 150030, China

Abstract: **Objective** To systematically study the chemical constituents of the dry aboveground parts of *Viscum coloratum* of the Santalaceae. **Methods** The effective components were enriched by continuous heating reflux extraction and macroporous resin column adsorption. The chemical components were separated and purified by silica gel, ODS, Sephadex LH-20 and HPLC. The structure of the isolated monomer compounds was identified by UV, IR, 1D-NMR, 2D-NMR, MS and other spectroscopic methods.

收稿日期: 2025-05-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U22A20370); 黑龙江省自然科学基金项目 (PL2024H232); 黑龙江省“双一流”学科协同创新成果建设项目 (LJGXCG2022-096)

作者简介: 潘娟, 副研究员, 从事中药药效物质基础研究。E-mail: 570075670@qq.com

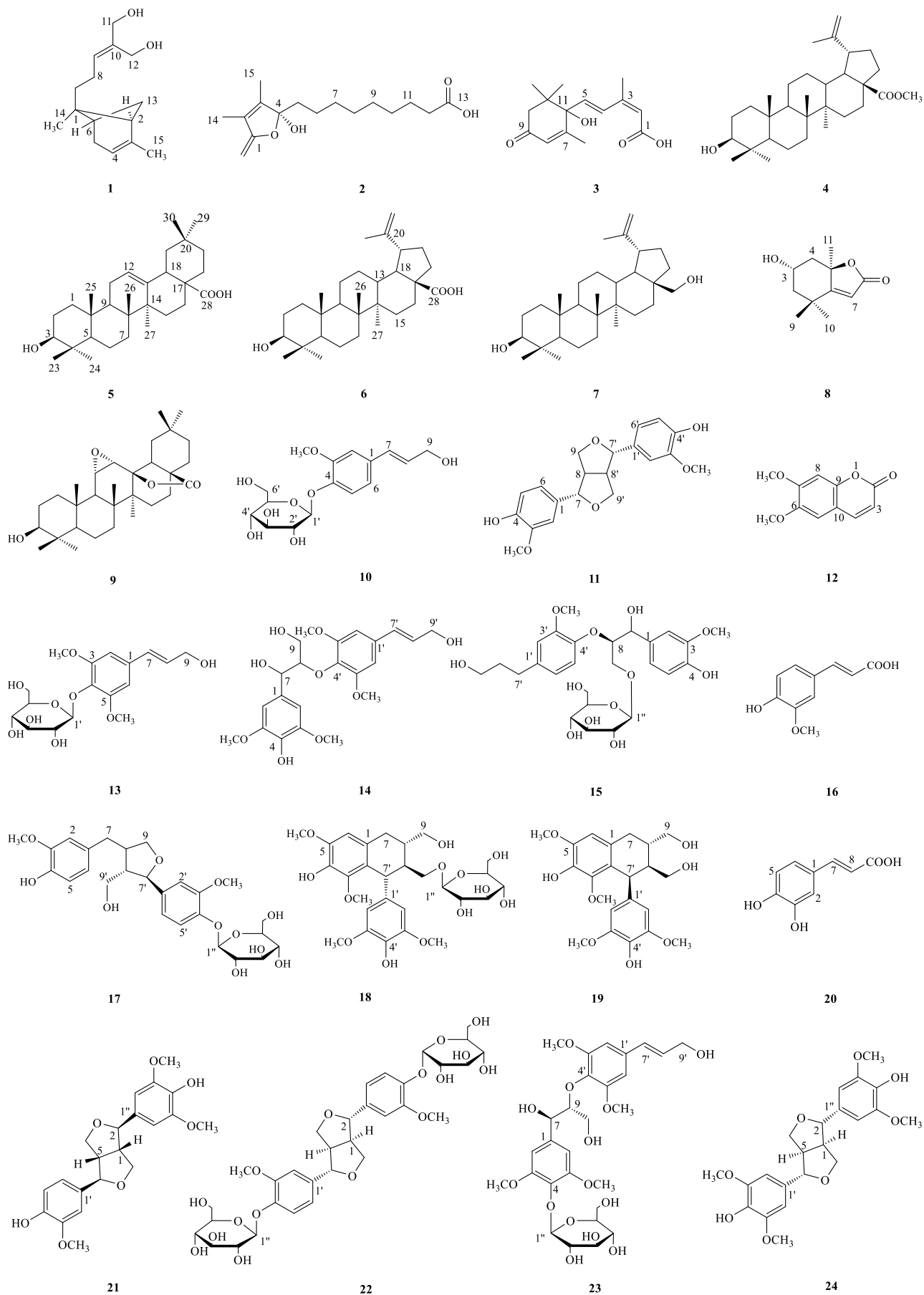
*通信作者: 刘艳, 教授, 从事中药药效物质基础研究。E-mail: lifeliuyan@163.com

The anti-inflammatory effects of the isolated monomeric compounds were determined using an inflammatory model established by LPS-induced mouse macrophages (RAW264.7). **Results** A total of 37 compounds were isolated and identified from 95% ethanol extract of *V. coloratum*. They were identified as 10-(7-((1R)-1,3-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-1-yl)propylidene)propane-11,15-diol (**1**), dayaolingzhilactone A (**2**), abscisic acid (**3**), betulinic acid methyl ester (**4**), oleanolic acid (**5**), betulinic acid (**6**), 3,28-dihydroxyllupeol (**7**), (-)-loliolide (**8**), 3 β -hydroxy-11 α ,12 α -epoxyoleanan-28,13 β -olide (**9**), coniferin (**10**), pinoresinol (**11**), scoparone (**12**), syringin (**13**), *threo*-syringylglycerol-8-*O*-4'-(sinapyl alcohol) ether (**14**), isodonosides II (**15**), ferulic acid (**16**), lariciresinol-4'-*O*- β -*D*-glucoside (**17**), (-)-lyoniresinol-3 α -*O*- β -*D*-glucopyranoside (**18**), (+)-lyoniresino (**19**), caffeic acid (**20**), (-)-medioresinol (**21**), (-)-pinoresinol-4,4'-di-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**22**), picraquassioside C (**23**), (-)-syringaresinol (**24**), naringenin (**25**), quercetin (**26**), 7,3',4'-trimethylquercetin (**27**), homoeriodictyol (**28**), 2-hydroxy-4-*O*- α -*L*-(3,5,7-trihydroxy-4-oxo-4*H*-chromen-2-yl) phenylarabinofuranoside (**29**), vanillic acid (**30**), hydroxytyrosol (**31**), dibutyl phthalate (**32**), salicyl alcohol-1-*O*- β -*D* (3'-benzoyl) glucopyranoside (**33**), methyl 2-*O*- β -*D*-glucopyranosylbenzoate (**34**), succinic acid monobutyl ester (**35**), 1-ethyl nonanedioate (**36**), 1-azeloil-rac-glycer (**37**). **Conclusion** Compound **1** is a new compound, named α -*trans* limonenediol. Compounds **4**, **9**, **10**, **14**, **15**, **17**, **22**, **23**, **31**, **32**, and **34**—**37** are isolated from *Santalaceae* family for the first time, compounds **12** and **33** were isolated from *Viscum* genus for the first time and compounds **11**, **21** and **24** are isolated from this plant for the first time. The results of in vitro activity studies indicate that compounds **1**, **26**, **27** and **30** exhibit the most significant anti-inflammatory activity.

Key words: Santalaceae; *Viscum coloratum* Komar. Nakai; sesquiterpene; anti-inflammatory activity; α -*trans* limonenediol; betulinic acid methyl ester; pinoresinol; 7,3',4'-trimethylquercetin

槲寄生为檀香科槲寄生属植物槲寄生 *Viscum coloratum* Komar. Nakai 的干燥带叶茎枝^[1], 常寄生于山楂树、杨树、榆树、苹果树等植物。槲寄生始载于《神农本草经》, 列为上品^[2], 《中国药典》2020 年版记载其归肝、肾经, 具有祛风湿功效, 临床上被广泛用于炎症性疾病的治疗^[3], 作为祛风止痛胶囊和独活寄生汤中成药的君药, 槲寄生虽临床应用广泛, 但其药效物质基础和质量控制研究仍较为薄弱, 亟待深入探索。目前, 槲寄生产区虽分布广泛, 但市场供应 90% 以上源自东北地区^[4]。这一区域资源优势为建立槲寄生规范化生产基地提供了有利条件。然而, 现有研究对槲寄生化学成分的解析不足, 药效物质基础尚未明确, 严重制约了该药材资源的合理开发利用。基于此, 本研究综合运用硅胶、MCI、ODS 等柱色谱并结合 IR、UV、HPLC、NMR 等现代先进的分离技术对槲寄生中化学成分进行系统研究, 并对分离得到的单体化合物进行体外活性筛选。从槲寄生 95% 乙醇提取物中分离并鉴定了 37 个化合物 (图 1), 包括 9 个萜类: 10-(7-((1R)-1,3-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-1-yl)propylidene)propane-11,15-diol (**1**)、大瑶灵芝内酯 A (dayaolingzhilactone A, **2**)、脱落酸 (abscisic acid, **3**)、桦木酸甲酯 (betulinic acid methyl ester, **4**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **5**)、白桦脂酸 (betulinic acid, **6**)、3,28-二羟基羽扇豆醇 (3,28-dihydroxyllupeol, **7**)、(-)-黑麦草内酯 [(-)-loliolide, **8**]、betulinic 3 β -

hydroxy-11 α ,12 α -epoxyoleanan-28,13 β -olide (**9**); 15 个苯丙素类: 松柏苷 (coniferin, **10**)、松脂酚 (pinoresinol, **11**)、滨蒿内酯 (scoparone, **12**)、紫丁香苷 (syringin, **13**)、*threo*-syringylglycerol-8-*O*-4'-(sinapyl alcohol) ether (**14**)、香茶菜苷 II (isodonosides II, **15**)、阿魏酸 (ferulic acid, **16**)、落叶松脂醇-4'-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (lariciresinol-4'-*O*- β -*D*-glucoside, **17**)、(-)-里奥树脂醇-3 α -*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(-)-lyoniresinol-3 α -*O*- β -*D*-glucopyranoside, **18**]、(+)-南烛木树脂酚 [(+)-lyoniresino, **19**]、咖啡酸 (caffeic acid, **20**)、(-)-5'-甲氧基松脂素 ((-)-medioresinol, **21**)、(-)-松脂素-4,4'-二-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(-)-pinoresinol-4,4'-di-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **22**]、苦玄参苷 C (picraquassioside C, **23**)、(-)-丁香树脂酚 [(-)-syringaresinol, **24**]、5 个黄酮类: 柚皮素 (naringenin, **25**)、槲皮素 (quercetin, **26**)、7,3',4'-三甲基槲皮素 (7,3',4'-trimethylquercetin, **27**)、高圣草素 (homoeriodictyol, **28**)、2-hydroxy-4-*O*- α -*L*-(3,5,7-trihydroxy-4-oxo-4*H*-chromen-2-yl) phenylarabinofuranoside (**29**); 5 个芳香类: 香草酸 (vanillic acid, **30**)、羟基酪醇 (hydroxytyrosol, **31**)、邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate, **32**)、salicyl alcohol-1-*O*- β -*D* (3'-benzoyl) glucopyranoside (**33**)、methyl 2-*O*- β -*D*-glucopyranosylbenzoate (**34**); 3 个脂肪族类: succinic acid monobutyl ester (**35**)、1-ethyl nonanedioate (**36**)、1-azeloil-rac-glycer (**37**)。其中



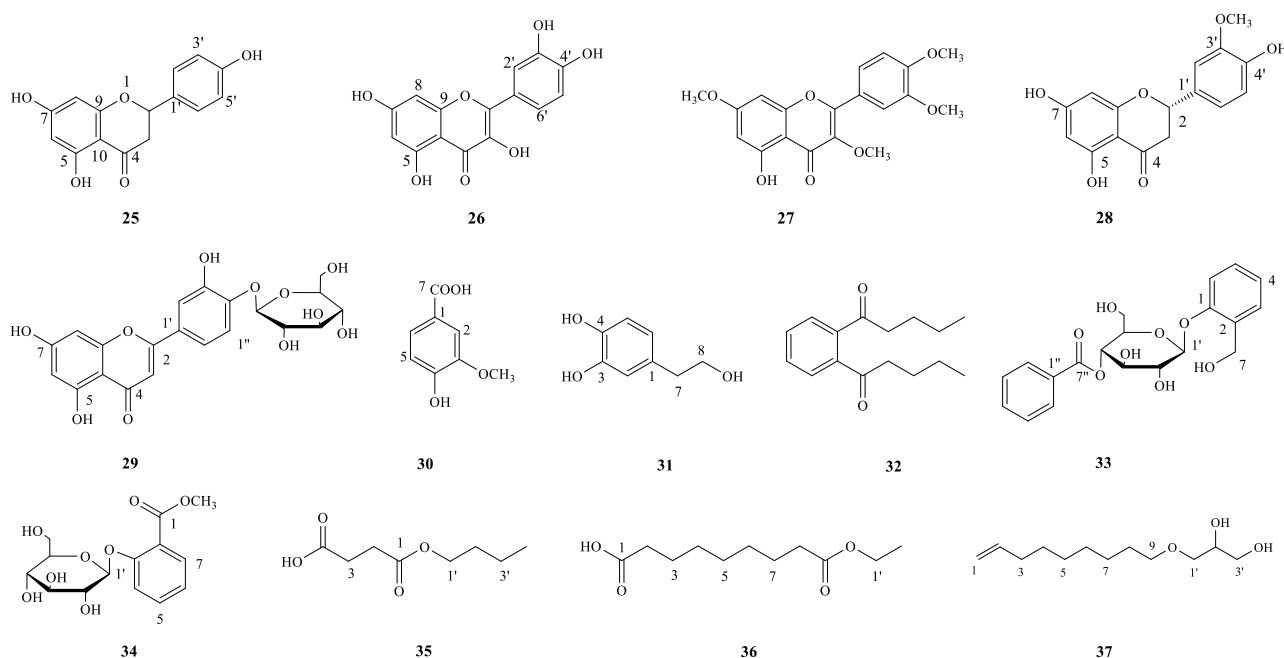


图 1 化合物 1~37 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—37

化合物 1 为新化合物，命名为 α -反式柠檬烯二醇；化合物 4、9、10、14、15、17、22、23、31、32、34~37 为首次从檀香科中分离得到，化合物 12、33 为首次从槲寄生属植物中分离得到，化合物 11、21、24 为首次从槲寄生种植物中分离得到。活性实验结果表明，化合物 1、26、27、30 表现出了显著的抗炎活性。本实验对槲寄生中化学成分进行了系统的化学成分研究，为合理开发槲寄生药材提供了理论依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Bruker-600 型超导核磁共振光谱仪 (Bruker 公司)，2424-2998 分析型 HPLC (Waters 公司)，LC-20AR 型制备型 HPLC (日本岛津公司)，Q-TOF (ESI) 高分辨质谱仪 (Waters 公司)，BT 25S 电子分析天平 (德国 Sartorius 公司)，倒置显微镜 IX73 (日本 Olympus 公司)，TDL-4 型离心机 (上海安亭科学仪器厂)，Epoch2 型酶标仪 (美国 BioTek 公司)，恒温 CO₂ 培养箱 (美国 Thermo 公司)。

1.2 材料

分析型色谱柱 (150 mm×4.6 mm, 5 μ m, Waters 公司)，制备型色谱柱 (150 mm×20 mm, 5 μ m, 岛津公司)，柱色谱反相 ODS (YMC 公司)，柱色谱用化学试剂 (天津富宇精细化工有限公司)，硅胶 (80~100、200~300 目，青岛海洋化工厂)，

柱色谱用 ODS (YMC 公司，ODS-A-HG 50 μ m)，LPS (美国 Sigma 公司)，RAW264.7 细胞系 (武汉大学细胞保藏中心)，胎牛血清 (北京赛贝生物技术有限公司)，DMEM (美国 Corning 公司)，细胞培养瓶 (美国 Corning 公司)，96 孔板 (美国 Corning 公司)，地塞米松 (上海源叶生物科技有限公司，批号 H03N5S43119)。Silicage160 F₂₅₄ 薄层色谱硅胶板 (Merck 公司)，柱色谱用化学试剂 Rp-18 (天津试剂一厂)，超纯水 (屈臣氏集团有限公司)，色谱级甲醇 (Merck 公司)，脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS, 美国 Sigma 公司)；RAW264.7 细胞系 (武汉大学细胞保藏中心)；胎牛血清 (北京赛贝生物技术有限公司)；DMEM (美国 Corning 公司)；青霉素-链霉素-两性霉素 B (三抗，中国上海碧云天生物技术有限公司)；细胞培养瓶 (美国 Corning 公司)；96 孔板 (美国 Corning 公司)；一氧化氮检测试剂盒 (上海碧云天生物技术有限公司)。

槲寄生于 2021 年 8 月在中国黑龙江省哈尔滨市采集，经黑龙江中医药大学樊锐锋教授鉴定为檀香科植物槲寄生 *V. coloratum* Komar. Nakai。原植物标本 (20210815) 存于黑龙江中医药大学标本室。

2 方法

2.1 提取与分离

取槲寄生干燥地上部分 (50.0 kg)，用 95%乙

醇(2 h×3 次)回流提取。所得提取物经减压浓缩(48 ℃),得到提取物 9.0 kg。取 1.0 kg 槲寄生提取物,经 AB-8 大孔吸附树脂,依次用水及 40%、95%乙醇以 1 BV/h 体积流量进行柱色谱梯度洗脱,收集洗脱液,减压回收溶剂后备用。得到水组分(32.0 g)、40%乙醇组分(160.0 g)、95%乙醇组分(370.0 g)。取 350.0 g 大孔树脂 95%组分,采用硅胶柱色谱法,二氯甲烷-甲醇(1:0→0:1)分离上述组分,得到 9 个馏份 Fr. 1~9。

Fr. 2 (11.8 g) 经 ODS 反相柱色谱,以甲醇-水(1:9→1:0)进行梯度分离,得到 20 个组分 Fr. 2-1~2-20,同时获得结晶化合物 **26** (9.3 mg)、**5** (11.3 mg)、**6** (12.2 mg)。Fr. 2-3 组分经制备型 HPLC (甲醇-水 64:36, 3 mL/min) 分离纯化得到化合物 **30** (8.5 mg, $t_R=9.8$ min)、**4** (8.7 mg, $t_R=12.5$ min)、**32** (2.2 mg, $t_R=14.2$ min)。Fr. 2-8 组分经制备型 HPLC (甲醇-水 72:28, 3 mL/min) 分离纯化得到化合物 **31** (2.2 mg, $t_R=13.2$ min)、**7** (10.2 mg, $t_R=20.3$ min)。

Fr. 3 (12.0 g) 经 ODS 反相柱色谱,以甲醇-水(1:9→1:0)为流动相进行分离,得到 9 个组分 Fr. 3-1~3-9, Fr. 3-3 经制备型 HPLC 分离(甲醇-水 53:47, 5 mL/min),得化合物 **28** (4.2 mg, $t_R=53.0$ min)。Fr. 3-4 组分经制备型 HPLC (甲醇-水 57:43, 5 mL/min) 进一步纯化,分离得化合物 **21** (4.0 mg, $t_R=22.0$ min)、**17** (5.2 mg, $t_R=20.0$ min)、**36** (3.4 mg, $t_R=24.0$ min)。Fr. 3-5 经制备型 HPLC 分离(甲醇-水, 56:44, 5 mL/min),得化合物 **15** (3.7 mg, $t_R=20.0$ min)、**22** (2.2 mg, $t_R=20.9$ min)。Fr. 4 (12.3 g) 经硅胶柱色谱(1:0~80:1)析出化合物 **27** (8.3 mg, 100:1) 和 **9** (4.9 mg, 90:1)。

Fr. 5 (15.3 g) 经 ODS 反相柱色谱,以甲醇-水(1:9→1:0)为流动相进行分离,得到 34 个组分 Fr. 5-1~5-34, 其中 Fr. 5-10 经制备型 HPLC (甲醇-水 34:66, 5 mL/min) 分离得化合物 **13** (5.3 mg, $t_R=20.81$ min)。Fr. 5-12 经制备型 HPLC (甲醇-水 27:73, 5 mL/min) 分离得化合物 **10** (4.3 mg, $t_R=17.32$ min)。Fr. 5-15 经制备型 HPLC (甲醇-水 55:45, 5 mL/min) 分离得化合物 **11** (3.2 mg, $t_R=16.51$ min) 和 **12** (4.2 mg, $t_R=17.83$ min)。Fr. 5-17 经半制备型 HPLC (甲醇-水 56:34, 3 mL/min) 分离得化合物 **16** (4.7 mg, $t_R=21.90$ min)。Fr. 5-19 经制备型 HPLC (甲醇-水 52:48, 5 mL/min) 分离得

化合物 **25** (6.1 mg, $t_R=19.82$ min) 和 **20** (7.8 mg, $t_R=23.41$ min)。Fr. 5-33 经半制备型 HPLC (甲醇-水 79:21, 3 mL/min) 分离得化合物 **1** (3.0 mg, $t_R=15.94$ min)。

Fr. 6 (12.0 g) 经 ODS 反相柱色谱,以甲醇-水(1:9→1:0)为流动相进行分离,得到 9 个组分 Fr. 6-1~6-9, Fr. 6-3 经 Sephadex LH-20 柱色谱和制备型 HPLC (甲醇-水 47:53, 5 mL/min) 分离得到化合物 **19** (2.9 mg, $t_R=29.0$ min)、**3** (3.0 mg, $t_R=33.0$ min)、**2** (3.5 mg, $t_R=30.0$ min)。Fr. 6-3 经 Sephadex LH-20 柱色谱和制备型 HPLC (甲醇-水 40:60, 5 mL/min) 分离得到化合物 **33** (1.0 mg, $t_R=41.0$ min) 和 **8** (4.0 mg, $t_R=35.0$ min)。Fr. 6-3 经 Sephadex LH-20 柱色谱和制备型 HPLC (甲醇-水 70:30, 5 mL/min) 分离得到化合物 **35** (3.3 mg, $t_R=43.0$ min)。Fr. 6-3 经 Sephadex LH-20 柱色谱和制备型 HPLC (甲醇-水 51:49, 5 mL/min) 分离得到化合物 **34** (3.0 mg, $t_R=45.0$ min)。Fr. 6-4 经 Sephadex LH-20 柱色谱和制备型 HPLC (甲醇-水 40:60, 5 mL/min) 分离得到化合物 **14** (2.0 mg, $t_R=28.5$ min)。

Fr. 7 (7.0 g) 经 ODS 反相柱色谱以甲醇-水(1:9→1:0)为流动相进行分离,得到 9 个组分 Fr. 7-1~7-9。Fr. 7-3 再经 ODS 色谱柱分离得 9 个组分 Fr. 7-3-1~7-3-9。Fr. 7-3-3 经制备型 HPLC (甲醇-水 46:54, 5 mL/min) 分离得化合物 **23** (12.0 mg, $t_R=28.2$ min)。Fr. 7-4 经制备型 HPLC (甲醇-水 42:58, 5 mL/min) 分离得到化合物 **37** (6.3 mg, $t_R=42.0$ min)。Fr. 7-6 经制备型 HPLC (甲醇-水 47:53, 5 mL/min) 分离得到化合物 **29** (1.1 mg, $t_R=49.0$ min)、**24** (3.0 mg, $t_R=42.0$ min)、**18** (6.6 mg, $t_R=36.2$ min)。

2.2 槲寄生化学成分体外抗炎活性实验

采用 LPS 刺激 RAW 264.7 细胞炎症模型对分离得到的单体化合物进行活性筛选,并采用临床常用抗炎药物地塞米松作为阳性对照考察其抗炎活性。将 100 μ L 密度为 1.0×10^4 个/mL 的对数生长期的 RAW264.7 细胞接种到 96 孔板中,于 37 ℃、5% CO₂ 培养箱中培养至细胞贴壁。实验设置空白组、模型组、阳性对照地塞米松组和实验组。空白组只加入 DMEM 培养基不加细胞,模型组加入含 100 μ g/mL LPS 的培养基,实验组将 3.125、6.25、12.5、25、50、100 μ mol/L 的待测药物与终质量浓度为 100

μg/mL 的 LPS 和细胞在相同条件下共同孵育 36 h。孵育结束后,取上清液 50 μL,加入等体积的 Griess A 液和 Griess B 液,用酶标仪检测每孔在 540 nm 处的吸光度 (A) 值,每组重复 3 次独立实验,根据公式计算各化合物对 LPS 诱导 RAW264.7 细胞产生 NO 的抑制率 (I),通过 GraphPad Prism 9.0 进行非线性回归分析,计算 IC_{50} 值。

$$I=(A_2-A_1)/(A_2-A_0)$$

A_0 为空白对照组 A 值; A_1 为不同质量浓度给药组 A 值; A_2 为 LPS 组的 A 值

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色无定型固体。HR-ESI-MS m/z 237.185 21 $[M+H]^+$ (计算值 237.184 91) 和 m/z 219.174 62 $[M-H_2O+H]^+$ (计算值 219.174 34), 推测分子式为 $C_{15}H_{24}O_2$; 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N)

中 (表 1) 可观察到 2 个甲基氢信号 δ_H 1.61 (3H, s, H-14), 0.83 (3H, s, H-13); 2 个烯氢质子信号 δ_H 5.92 (1H, t, $J=7.3$ Hz, H-9), 5.20 (1H, m, H-4)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) 结合 DEPT135 谱显示共有 15 个碳信号, 包括 3 个季碳信号 δ_C 144.4 (C-3), 140.7 (C-10), 41.3 (C-1), 6 个亚甲基碳信号 δ_C 65.4 (C-11), 58.4 (C-15), 39.1 (C-7), 31.8 (C-12), 31.4 (C-5), 23.5 (C-8), 2 个甲基碳信号 δ_C 23.0 (C-14) 和 17.5 (C-13)。通过 2D-NMR 将化合物骨架进行勾连 (图 2), 同时将化合物 **1** 的 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道^[5]进行对比, 发现化合物 **1** 与文献中的化合物 α -反式香柠烯醇数据基本一致, 但发现不同的是在中低场区有 2 个羟基氧化的亚甲基信号分别为 δ_C 65.4 (C-11) 和 58.4 (C-15)。根据 1H -NMR 化学位移和计算 ECD 确定化合物 **1** 的立体构型, 当反式异构体的 13- CH_3 处于碳环双键 ($C_3=C_4$) 位平面的上

表 1 化合物 **1** 的 1H -和 ^{13}C -NMR 数据 (600/150 MHz, C_5D_5N)

Table 1 1H - and ^{13}C -NMR data of compound **1** (600/150 MHz, C_5D_5N)

碳位	δ_H	δ_C	碳位	δ_H	δ_C
1		41.3	8	2.27 (2H, m)	23.5
2	1.97 (1H, t, $J=5.52$ Hz)	45.5	9	5.92 (1H, t, $J=7.3$ Hz)	127.7
3		144.4	10		140.7
4	5.20 (1H, m)	116.9	11	4.73 (2H, brs)	65.4
5a	2.08 (1H, m)	31.4	12a	2.27 (1H, m)	31.8
5b	2.20 (1H, m)		12b	1.15 (1H, d, $J=8.6$ Hz)	
6	1.70 (1H, m)	39.1	13	0.83 (3H, s)	17.5
7a	2.08 (1H, m)	39.1	14	1.61 (3H, s)	23.0
7b	1.70 (1H, m)		15	4.72 (2H, brs)	58.4

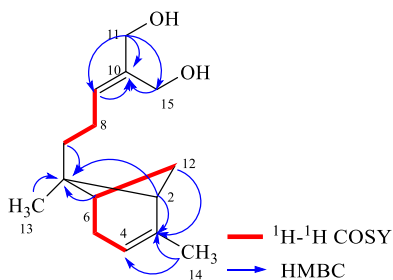


图 2 化合物 **1** 的关键 HMBC 和 1H - 1H COSY 相关
Fig. 2 Key HMBC and 1H - 1H COSY correlations of compound **1**

方时,由于双键的屏蔽效应,使 13- CH_3 在 1H -NMR 谱的位移值处于高场的 δ_H 0.83 左右;当处于顺式异构体时,13- CH_3 远离双键,其位移值在较低场 δ_H 1.18 处。而该化合物的 13- CH_3 化学位移值为 δ_H

0.83, 表明 13- CH_3 处于碳环双键 ($C_3=C_4$) 位平面的上方,继而说明其碳骨架属于 α -反式-香柠烯型。通过将实验所得的电子顺磁共振 (ECD) 光谱与计算所得的 ECD 光谱进行对比 (图 3), 确定为 1R。最终确定化合物 **1** 的化学结构为 10-(7-((1R)-1,3-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-1-yl)propylidene) propane-11,15-diol, 通过 Scifinder 检索确定为新化合物, 故将化合物 **1** 命名为 α -反式柠檬烯二醇。

化合物 **2**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 283.153 8 $[M-H]$ 离子峰 (计算值为 283.154 5), 分子式为 $C_{15}H_{24}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 2.26 (2H, t, $J=7.4$ Hz, H-12), 1.92 (3H, s, H-15), 1.91 (1H, m, H-5a), 1.77 (3H, s, H-1, 14), 1.73 (1H, m, H-5b), 1.58 (2H, overlapped, H-11), 1.31 (9H, overlapped, H-

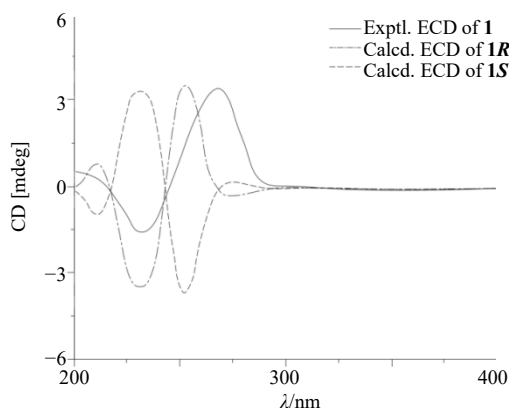


图 3 化合物 1 的实验与计算 ECD 谱图

Fig. 3 Calculated and experimental ECD spectra of compound 1

6a, 7~10), 1.11 (1H, m, H-6b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 178.4 (C-13), 174.5 (C-1), 160.4 (C-3), 125.6 (C-2), 109.2 (C-4), 36.9 (C-5), 35.1, (C-12), 30.5 (C-7), 30.4 (C-8), 30.3 (C-9), 30.2 (C-10), 26.2 (C-11), 24.1 (C-6), 10.7 (C-15), 8.2 (C-14)。以上数据与文献数据^[6]进行比对, 发现两者基本一致, 确认化合物 2 为大瑶灵芝内酯 A。

化合物 3: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 263.127 4 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰 (计算值为 263.128 3), 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.77 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-4), 6.23 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-5), 5.92 (1H, s, H-8), 5.75 (1H, s, H-2), 2.54 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-10a), 2.18 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-10b), 2.04 (3H, d, $J = 1.0$ Hz, H-15), 1.93 (3H, d, $J = 1.0$ Hz, H-14), 1.07 (3H, s, H-12), 1.02 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 201.0 (C-9), 169.6 (C-1), 166.6 (C-3), 150.7 (C-7), 137.8 (C-5), 129.4 (C-4), 127.6 (C-8), 119.8 (C-2), 80.6 (C-6), 50.6 (C-10), 42.8 (C-11), 24.6 (C-15), 23.9 (C-13), 21.2 (C-14), 19.6 (C-12)。以上数据与文献数据^[7]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 3 为脱落酸。

化合物 4: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 470.376 0 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰, 分子式为 $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 3.77 (1H, m, H-28a), 3.60 (3H, s, 28-OCH₃), 3.53 (1H, m, H-3), 3.31 (1H, m, H-28b), 2.74 (1H, m, H-13), 2.63 (1H, m, H-19), 1.95 (1H, m, H-21a), 1.93 (1H, m, H-16a), 1.86 (1H, m, H-22a), 1.79 (1H, s, H-30), 1.70 (1H, m, H-15a), 1.65 (1H, m, H-1a), 1.63 (1H, m, H-12a), 1.58 (1H, m, H-

2), 1.57 (1H, m, H-18), 1.52 (1H, m, H-6a), 1.41 (1H, m, H-11a), 1.40 (1H, m, H-21b), 1.39 (1H, m, H-7), 1.38 (1H, m, H-6b), 1.27 (1H, m, H-9), 1.20 (1H, m, H-16b), 1.19 (1H, m, H-11b), 1.07 (3H, s, H-26), 1.06 (3H, s, H-25), 1.04 (1H, m, H-15b), 1.03 (1H, m, H-12b), 1.02 (1H, s, H-22b), 1.01 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, m, H-23), 0.89 (1H, m, H-1b), 0.82 (3H, s, H-24), 0.67 (1H, m, H-5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 178.7 (C-28), 151.2 (C-20), 109.8 (C-29), 78.0 (C-3), 56.5 (C-17), 55.8 (C-5), 50.8 (C-9), 49.6 (C-18), 49.5 (C-28-OCH₃), 47.7 (C-19), 42.7 (C-14), 41.0 (C-8), 39.4 (C-4), 39.2 (C-1), 38.5 (C-13), 37.5 (C-22), 37.4 (C-10), 34.7 (C-7), 32.7 (C-16), 31.1 (C-21), 30.2 (C-15), 28.5 (C-23), 28.2 (C-2), 26.0 (C-12), 21.1 (C-11), 19.3 (C-30), 18.7 (C-6), 16.3 (C-25, 26), 16.2 (C-24), 14.8 (C-27)。以上数据与文献数据^[8]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 4 为桦木酸甲酯。

化合物 5: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 455.352 63 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰 (计算值为 455.352 5), 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_9$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.50 (1H, brs, H-12), 3.45 (1H, dd, $J = 10.8, 5.2$ Hz, H-3), 3.31 (1H, dd, $J = 13.7, 3.6$ Hz, H-18), 2.19 (1H, m, H-22a), 2.12 (1H, m, H-15a), 2.05 (2H, td, $J = 13.7, 4.0$ Hz, H-19a, 21a), 1.96 (3H, m, H-16a, 19b, 22a), 1.82 (5H, overlapped, H-2a, 11, 16b, 21b), 1.69 (1H, t, $J = 9.1$ Hz, H-9), 1.57 (1H, m, H-2b), 1.51 (1H, m, H-15b), 1.46 (1H, td, $J = 13.7, 4.0$ Hz, H-6a), 1.39 (1H, m, H-7a), 1.33 (2H, brd, $J = 13.7$ Hz, H-6b, 7b), 1.29 (3H, s, H-23), 1.24 (3H, s, H-27), 1.21 (2H, br.d, $J = 13.2$ Hz, H-1), 1.03 (6H, s, H-26, 30), 1.01 (3H, s, H-24), 0.95 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-25), 0.87 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 180.2 (C-28), 144.8 (C-13), 122.6 (C-12), 78.1 (C-3), 55.8 (C-5), 48.1 (C-9), 46.7 (C-17), 46.5 (C-19), 42.2 (C-14), 42.0 (C-18), 39.8 (C-8), 39.4 (C-4), 38.9 (C-1), 37.4 (C-10), 34.2 (C-21), 33.3 (C-22, 29), 33.2 (C-7), 31.0 (C-20), 28.8 (C-23), 28.3 (C-15), 28.1 (C-2), 26.2 (C-27), 23.8 (C-11, 16), 23.7 (C-30), 18.8 (C-6), 17.4 (C-26), 16.5 (C-24), 15.5 (C-25)。以上数据与文献数据^[9]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 5 为齐墩果酸。

化合物 6: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 456.360 3 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.05 (1H, s, H-29a), 4.87

(1H, s, H-29b), 3.70 (1H, s, H-28a), 3.64 (1H, m, H-19), 3.56 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-28b), 3.46 (1H, m, H-3), 2.84 (1H, m, H-13), 2.73 (1H, m, H-16a), 2.04 (1H, m, H-21a), 1.89 (1H, s, H-30), 1.86 (1H, m, H-22a), 1.70 (1H, m, H-15a), 1.65 (1H, m, H-1a), 1.63 (1H, m, H-12a), 1.58 (1H, m, H-2), 1.57 (1H, m, H-18), 1.52 (1H, m, H-6a), 1.41 (1H, m, H-11a), 1.40 (1H, m, H-21b), 1.39 (1H, m, H-7), 1.38 (1H, m, H-6b), 1.32 (3H, s, H-23), 1.27 (1H, m, H-9), 1.20 (1H, m, H-16b), 1.19 (1H, m, H-11b), 1.17 (3H, s, H-27), 1.16 (3H, s, H-26), 1.11 (3H, s, H-24), 1.04 (1H, m, H-15b), 1.03 (1H, m, H-12b), 1.02 (1H, m, H-22b), 0.92 (3H, s, H-25), 0.89 (1H, m, H-1b), 0.67 (1H, m, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 178.8 (C-28), 151.2 (C-20), 109.9 (C-29), 78.0 (C-3), 56.5 (C-17), 55.8 (C-5), 50.8 (C-9), 49.7 (C-19), 47.7 (C-18), 42.7 (C-14), 41.0 (C-8), 39.4 (C-4), 39.2 (C-13), 38.5 (C-1), 37.5 (C-10), 37.4 (C-22), 34.7 (C-7), 32.8 (C-16), 31.1 (C-21), 30.2 (C-15), 28.6 (C-23), 28.2 (C-2), 26.0 (C-12), 21.1 (C-11), 19.4 (C-30), 18.7 (C-6), 16.3 (C-24, 26), 16.2 (C-25), 14.8 (C-27)。以上数据与文献数据^[10]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **6** 为白桦脂酸。

化合物 **7**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 442.381 1 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.68 (1H, s, H-29), 4.58 (1H, s, H-29), 3.77 (1H, m, H-28a), 3.31 (1H, m, H-28b), 3.18 (1H, m, H-3), 2.38 (1H, m, H-19), 1.95 (1H, m, H-21a), 1.93 (1H, m, H-16a), 1.86 (1H, m, H-22a), 1.70 (1H, m, H-15a), 1.68 (1H, s, H-30), 1.65 (1H, m, H-1a), 1.64 (1H, m, H-13), 1.63 (1H, m, H-12a), 1.60 (1H, m, H-2), 1.57 (1H, m, H-18), 1.52 (1H, m, H-6a), 1.41 (1H, m, H-11a), 1.40 (1H, m, H-21b), 1.39 (1H, m, H-7), 1.38 (1H, m, H-6b), 1.27 (1H, m, H-9), 1.20 (1H, m, H-16b), 1.19 (1H, m, H-11b), 1.04 (1H, m, H-15b), 1.03 (1H, m, H-12b), 1.02 (4H, s, H-22b, 26), 0.98 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-23), 0.92 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1b), 0.82 (3H, s, H-25), 0.76 (3H, s, H-24), 0.67 (1H, m, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 151.1 (C-20), 109.8 (C-29), 78.0 (C-3), 59.3 (C-28), 55.7 (C-5), 50.7 (C-9), 49.0 (C-18), 48.4 (C-19), 48.2 (C-17), 42.9 (C-14), 41.1 (C-8), 39.4 (C-1), 39.2 (C-4), 37.5 (C-13), 37.4 (C-10), 34.8 (C-7), 34.6 (C-22), 30.3 (C-21), 29.9 (C-16), 28.6 (C-2), 28.2 (C-23), 27.5 (C-

15), 25.6 (C-12), 21.0 (C-11), 19.2 (C-30), 18.7 (C-6), 16.3 (C-25, 26), 16.1 (C-24), 14.9 (C-27)。以上数据与文献数据^[11]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **7** 为 3,28-二羟基羽扇豆醇。

化合物 **8**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 195.100 9 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰 (计算值为 195.102 1), 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{CD}_3\text{O D}$) δ : 5.74 (1H, s, H-7), 2.40 (2H, dt, $J = 12.7, 5.3, 2.5$ Hz, H-4), 1.98 (1H, dt, $J = 14.4, 5.3, 2.5$ Hz, H-3), 1.75 (3H, s, H-11), 1.51 (2H, dd, $J = 14.4, 3.7$ Hz, H-2), 1.46 (3H, s, H-9), 1.27 (3H, s, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 185.7 (C-6), 174.4 (C-8), 113.3 (C-7), 88.9 (C-5), 67.2 (C-3), 48.0 (C-2), 46.5 (C-4), 37.2 (C-1), 31.0 (C-10), 27.4 (C-11), 26.9 (C-9)。以上数据与文献数据^[12]进行比对, 发现两者基本一致, 确认化合物 **8** 为 (-)-黑麦草内酯。

化合物 **9**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 470.339 6 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 离子峰, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 3.49 (1H, s, H-3-OH), 3.27 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-3), 3.03 (2H, m, H-11, 12), 2.55 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-18), 2.16 (1H, td, $J = 13.1, 5.4$ Hz, H-16), 1.98 (1H, t, $J = 12.0$ Hz, H-19), 1.90 (1H, m, H-1a), 1.81 (1H, m, H-22a), 1.64 (1H, m, H-2), 1.58 (1H, m, H-22b), 1.57 (1H, m, H-6a), 1.55 (1H, m, H-9), 1.47 (1H, m, H-6b), 1.34 (1H, m, H-7a), 1.30 (1H, m, H-1b), 1.28 (1H, m, H-7b), 1.24 (1H, m, H-21a), 1.22 (1H, m, H-15), 1.21 (3H, s, H-27), 1.17 (3H, s, H-26), 1.12 (1H, m, H-21b), 1.03 (3H, s, H-25), 0.98 (3H, s, H-29), 0.92 (3H, s, H-30), 0.89 (3H, s, H-24), 0.80 (3H, s, H-23), 0.70 (1H, m, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 178.8 (C-28), 87.5 (C-13), 77.8 (C-3), 57.2 (C-12), 54.9 (C-5), 52.7 (C-11), 51.1 (C-18), 49.7 (C-9), 44.0 (C-17), 41.6 (C-14), 40.8 (C-8), 39.3 (C-4), 38.6 (C-1), 37.9 (C-19), 36.7 (C-10), 34.3 (C-21), 32.9 (C-29), 31.4 (C-7), 31.3 (C-20), 28.3 (C-23), 27.6 (C-22), 27.5 (C-2), 27.0 (C-15), 23.3 (C-30), 21.5 (C-16), 20.3 (C-26), 18.8 (C-27), 17.9 (C-6), 17.2 (C-25), 15.9 (C-24)。以上数据与文献数据^[13]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **9** 为 3 β -hydroxy-11 α ,12 α -epoxyoleanan-28,13 β -olide。

化合物 **10**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 360.164 6 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 离子峰 (计算值为 360.165 9), 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ :

7.10 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.06 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, H-6), 6.54 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.27 (1H, dt, $J = 15.8, 5.7$ Hz, H-8), 4.88 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 4.20 (2H, brd, $J = 5.7$ Hz, H-9), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.86 (1H, overlapped, H-3'), 3.68 (1H, m, H-4'), 3.47 (1H, m, H-6'), 3.39 (2H, overlapped, H-2', 5'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 150.9 (C-3), 147.6 (C-4), 133.7 (C-1), 131.3 (C-7), 128.9 (C-8), 120.7 (C-6), 117.9 (C-5), 111.4 (C-2), 102.8 (C-1'), 78.2 (C-3'), 77.8 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.3 (C-4'), 63.7 (C-9), 62.5 (C-6'), 56.7 (3-OCH₃)。以上数据与文献数据^[14]进行比对,发现两者基本一致,确定化合物 **10** 为松柏苷。

化合物 **11**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 357.134 25 [M-H]⁻离子峰 (计算值为 357.133 8), 分子式为 C₂₀H₂₂O₆。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.94 (2H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2, 2'), 6.80 (2H, dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, H-6, 6'), 6.76 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5, 5'), 4.70 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-7, 7'), 4.22 (2H, s, dd, $J = 9.0, 6.9$ Hz, H-9a, 9'a), 3.85 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.83 (2H, overlapped, H-9b, 9'b), 3.13 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.1 (C-3, 3'), 147.3 (C-4, 4'), 133.8 (C-1, 1'), 120.0 (C-6, 6'), 116.1 (C-5, 5'), 111.0 (C-2, 2'), 87.5 (C-7, 7'), 72.6 (C-9, 9'), 56.4 (C-3, 3'-OCH₃), 55.4 (C-8, 8')。以上数据与文献数据^[15]进行比对,发现两者基本一致,确定化合物 **11** 为松脂酚。

化合物 **12** 为黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 207.065 8 [M+H]⁺离子峰 (计算值为 207.065 7), 分子式为 C₁₁H₁₀O₄。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.69 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 7.00 (1H, s, H-5), 6.93 (1H, s, H-8), 6.36 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.78 (3H, s, 6-OCH₃), 3.76 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 161.0 (C-2), 153.3 (C-6), 150.3 (C-7), 146.6 (C-9), 143.7 (C-4), 113.3 (C-3), 111.6 (C-10), 109.0 (C-8), 100.2 (C-5), 56.0 (6, 7-OCH₃)。以上数据与文献数据^[16]进行比对,发现两者基本一致,确定化合物 **12** 为滨蒿内酯。

化合物 **13**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 390.1768 8 [M+NH₄]⁺离子峰 (计算值为 390.176 4), 分子式为 C₁₇H₂₄O₉。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.88 (3H, s, H-2, 6, 7), 6.62 (1H, dt, $J = 15.8, 4.7$ Hz, H-8), 5.80 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-1'), 4.59 (2H, brs, H-9), 4.40 (1H, brd, $J = 11.3$ Hz, H-6'b), 4.33 (3H, m, H-

2', 4', 6'a), 3.75 (1H, m, H-5'), 3.75 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 153.9 (C-3, 5), 135.8 (C-4), 133.9 (C-1), 131.2 (C-7), 129.4 (C-8), 105.2 (C-2, 6), 104.9 (C-1'), 78.7 (C-3'), 78.4 (C-5'), 76.0 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.8 (C-9), 62.6 (C-6'), 56.5 (C-3, 5-OCH₃)。以上数据与文献数据^[17]进行比对,发现两者基本一致,确定化合物 **13** 为紫丁香苷。

化合物 **14**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 435.1667 [M-H]⁻离子峰 (计算值为 435.165 5), 分子式为 C₂₂H₂₈O₉。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.74 (2H, s, H-2', 6'), 6.68 (2H, s, H-2, 6), 6.55 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 6.32 (1H, td, $J = 5.6, 16.0$ Hz, H-8'), 4.92 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-7), 4.23 (4H, overlapped, H-9, 9'), 4.22 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-8), 3.83 (6H, s, H-3', 5'-OCH₃), 3.82 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 154.6 (C-3', 5'), 148.9 (C-3, 5), 136.5 (C-4'), 135.8 (C-4), 134.7 (C-1), 133.0 (C-1'), 131.4 (C-7'), 129.8 (C-8'), 105.2 (C-2, 6, 6'), 104.9 (C-2'), 87.5 (C-8), 74.2 (C-7), 63.6 (C-9'), 61.5 (C-9), 56.7 (C-3, 5-OCH₃), 56.6 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献数据^[18]进行比对,发现两者基本一致,确认化合物 **14** 为 *threo*-syringylglycerol-8-O-4'-(sinapyl alcohol) ether。

化合物 **15**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 556.251 1 [M+H]⁺离子峰 (计算值为 556.252 0), 分子式为 C₂₇H₃₉O₁₂。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.01 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.90 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.83 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.71 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.66 (1H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, H-6'), 4.49 (2H, m, H-7, 8), 4.32 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 4.11 (2H, dd, $J = 11.3, 3.2$ Hz, H-9), 3.82 (1H, m, H-6''), 3.79 (3H, s, 3-OCH₃), 3.76 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.54 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-9'), 3.34 (2H, m, H-3'', 5''), 3.28 (1H, m, H-4''), 3.20 (1H, m, H-2''), 2.58 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7'), 1.78 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 151.8 (C-3'), 148.7 (C-3), 147.0 (C-4, 4'), 138.1 (C-1'), 133.9 (C-1), 121.8 (C-6'), 121.2 (C-6), 119.7 (C-5'), 115.7 (C-5), 114.2 (C-2'), 112.0 (C-2), 105.1 (C-1'), 85.0 (C-8), 78.0 (C-5''), 77.9 (C-3''), 75.2 (C-2''), 73.9 (C-7), 71.6 (C-4''), 69.9 (C-9), 62.7 (C-6''), 62.2 (C-9'), 56.7 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 35.6 (C-8'), 32.7 (C-7')。以上数据与文献数据^[19]进行比对,发现两者基本一致,确认化合物 **15** 为香茶菜苷II。

化合物 **16**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 194.057 9 $[M+H]^+$ 离子峰, 分子式为 $C_{10}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.59 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 7.18 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 7.06 (1H, dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.28 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 171.1 (C-9), 150.6 (C-3'), 149.5 (C-4'), 147.1 (C-7), 127.9 (C-1'), 124.1 (C-6'), 116.6 (C-2), 116.0 (C-5'), 111.8 (C-2'), 56.6 (3'-OCH₃)。以上数据与文献数据^[20]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **16** 为阿魏酸。

化合物 **17**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 538.2410 2 $[M+H]^+$ 离子峰 (计算值为 538.241 4), 分子式为 $C_{27}H_{37}O_{11}$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.13 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.98 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, dd, $J = 1.2, 8.2$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 6.71 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.63 (1H, dd, $J = 1.7, 8.0$ Hz, H-6), 4.87 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 4.82 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7'), 4.00 (1H, dd, $J = 7.0, 7.9$ Hz, H-9), 3.86 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 2.91 (1H, dd, $J = 4.9, 13.3$ Hz, H-7a), 2.71 (1H, m, H-8), 2.51 (1H, dd, $J = 11.4, 13.3$ Hz, H-7b), 2.35 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 151.0 (C-3'), 149.1 (C-3), 147.3 (C-4'), 145.9 (C-4), 139.6 (C-1'), 133.6 (C-1), 122.2 (C-6), 119.6 (C-6'), 118.1 (C-5'), 116.3 (C-5), 113.5 (C-2), 111.5 (C-2'), 103.0 (C-1''), 83.7 (C-7'), 78.3 (C-3''), 77.9 (C-5''), 75.0 (C-2''), 73.7 (C-9), 71.4 (C-4''), 62.6 (C-6''), 60.6 (C-9'), 56.8 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 54.2 (C-8'), 43.8 (C-8), 33.7 (C-7)。以上数据与文献数据^[21]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **17** 为落叶松脂醇-4'-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **18**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 581.225 5 $[M-H]^-$ 离子峰 (计算值为 581.224 8), 分子式为 $C_{29}H_{41}O_{13}$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.57 (1H, s, H-6), 6.40 (2H, s, H-2', 6'), 4.23 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7'), 4.13 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1'), 3.90 (1H, overlapped, H-9'a), 3.85 (3H, s, 5-OCH₃), 3.83 (1H, m, H-6''a), 3.74 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.67 (1H, dd, $J = 5.3, 11.8$ Hz, H-6''b), 3.62 (2H, d, $J = 5.1$ Hz, H-9), 3.58 (1H, m, H-9'b), 3.32 (1H, s, H-3''), 3.32 (3H, s, 3-OCH₃), 3.30 (1H, m, H-4''), 3.20 (1H, td, $J = 2.5, 7.8$ Hz, H-2''), 3.19 (1H, m, H-5''), 2.69 (1H, s, H-7a), 2.66 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, H-7b), 2.12 (1H, m, H-8'),

1.67 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.0 (C-3', 5'), 148.9 (C-5), 147.5 (C-3), 139.4 (C-4), 138.8 (C-4'), 134.5 (C-1'), 130.2 (C-1), 126.2 (C-2), 107.7 (C-6), 107.1 (C-2', 6'), 104.2 (Glc-C-1''), 78.2 (C-3''), 78.0 (C-5''), 75.1 (C-2''), 71.9 (C-9'), 71.5 (C-4''), 66.2 (C-9), 62.7 (C-6''), 60.1 (3-OCH₃), 56.9 (3', 5'-OCH₃), 56.6 (5-OCH₃), 46.6 (C-8'), 43.2 (C-7'), 41.2 (C-8), 33.8 (C-7)。以上数据与文献数据^[22]进行比对, 发现两者基本一致, 确认化合物 **18** 为 (-)-里奥树脂醇-3 α -*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **19**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 421.185 1 $[M+H]^+$ 离子峰 (计算值为 421.186 2), 分子式为 $C_{22}H_{28}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.58 (1H, s, H-6), 6.38 (2H, s, H-2', 6'), 4.31 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7'), 3.86 (3H, s, 5-OCH₃), 3.74 (6H, s, H-3', 5'-OCH₃), 3.58 (1H, dd, $J = 5.0, 10.7$ Hz, H-9'a), 3.47~3.49 (3H, m, H-9, 9'b), 3.38 (3H, s, 3-OCH₃), 2.69 (1H, dd, $J = 4.7, 15.0$ Hz, H-7a), 2.56 (1H, dd, $J = 12.5, 15.0$ Hz, H-7b), 1.97 (1H, m, H-8'), 1.67 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 148.9 (C-3', 5'), 148.6 (C-5), 147.7 (C-3), 139.3 (C-4), 138.9 (C-4'), 134.5 (C-1'), 130.1 (C-1), 126.2 (C-2), 107.7 (C-6), 106.9 (C-2', 6'), 66.8 (C-9'), 64.2 (C-9), 60.1 (3-OCH₃), 56.7 (3', 5'-OCH₃), 56.6 (5-OCH₃), 42.7 (C-8'), 40.9 (C-8, 7'), 33.5 (C-7)。以上数据与文献数据^[23]进行比对, 发现两者基本一致, 确认化合物 **19** 为 (+)-南烛木树脂酚。

化合物 **20**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 181.049 9 $[M+H]^+$ 离子峰 (计算值为 181.050 1), 分子式为 $C_9H_8O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.52 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.03 (1H, brs, H-2), 6.92 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.21 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 171.0 (C-9), 149.4 (C-4), 147.0 (C-7), 146.8 (C-3), 127.8 (C-1), 122.8 (C-6), 116.5 (C-5), 115.5 (C-8), 115.1 (C-2)。以上数据与文献数据^[24]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **20** 为咖啡酸。

化合物 **21**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 389.160 8 $[M+H]^+$ 离子峰 (计算值为 389.160 0), 分子式为 $C_{21}H_{24}O_7$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.95 (1H, s, H-2'), 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.65 (2H, brs, H-2'', 6''), 4.70 (1H, s, H-2), 4.24 (2H, d, $J = 3.2$ Hz, H-4a, 8a), 3.87

(2H, overlapped, H-4b, 8b), 3.85 (9H, overlapped, 3', 3'', 5''-OCH₃), 3.13 (2H, s, H-1, 5); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 149.4 (C-3'', 5''), 149.2 (C-3'), 147.4 (C-4'), 136.3 (C-4''), 133.7 (C-1'), 133.2 (C-1''), 120.1 (C-6'), 116.1 (C-5'), 111.1 (C-2'), 104.6 (C-2'', 6''), 87.7 (C-2), 87.5 (C-6), 72.8 (C-4), 72.7 (C-8), 56.9 (3'', 5''-OCH₃), 56.5 (3'-OCH₃), 55.6 (C-5), 55.4 (C-1)。以上数据与文献数据^[25]进行比对, 发现两者基本一致, 确认化合物 **21** 为 (-)-5'-甲氧基松脂素。

化合物 **22**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS *m/z* 713.300 6 [M+H]⁺ 离子峰 (计算值为 713.302 1), 分子式为 C₃₄H₄₈O₁₆。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 7.28 (2H, s, H-6', 6''), 7.21 (2H, s, H-2, 6), 7.02 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5', 5''), 5.69 (2H, overlapped, H-1', 1''), 3.81 (6H, s, 3', 3''-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 150.2 (C-3', 3''), 147.4 (C-4', 4''), 136.1 (C-1', 1''), 118.9 (C-6', 6''), 116.3 (C-5', 5''), 111.2 (C-2', 2''), 102.2 (Glc-C-1', 1''), 85.9 (C-2, 6), 78.8 (Glc-C-3', 3''), 78.5 (Glc-C-5', 5''), 74.8 (Glc-C-2', 2''), 72.5 (C-4, 8), 71.2 (Glc-C-4', 4''), 62.6 (Glc-C-6', 6''), 56.4 (C-3', 3''-OCH₃), 55.2 (C-1, 5)。以上数据与文献数据^[26]进行比对, 发现两者基本一致, 确认化合物 **22** 为 (-)-松脂素-4,4'-二-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **23**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS *m/z* 614.259 0 [M+H]⁺ 离子峰 (计算值为 614.257 5), 分子式为 C₂₉H₄₁O₁₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.74 (2H, s, H-2, 6), 6.71 (2H, s, H-2', 6'), 6.53 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7'), 6.31 (1H, dt, *J* = 5.5, 15.8 Hz, H-8'), 4.92 (1H, d, *J* = 5.6 Hz, H-7), 4.78 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, Glc-H-1''), 4.26 (1H, q, *J* = 5.6 Hz, H-8), 4.22 (2H, brd, *J* = 5.5 Hz, H-9), 3.82 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.80 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.20~3.60 (7H, m, H-9, 2''~6''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 154.5 (C-2', 6'), 153.8 (C-3, 5), 139.5 (C-1), 136.4 (C-1'), 135.4 (C-4), 134.7 (C-4'), 131.3 (C-8'), 129.9 (C-7'), 106.0 (C-2, 6), 105.7 (C-1''), 105.0 (C-3', 5'), 87.1 (C-8), 78.3 (C-5''), 77.8 (C-3''), 75.7 (C-2''), 74.0 (C-7), 71.3 (C-4''), 63.5 (C-9'), 62.6 (C-6''), 61.6 (C-9), 57.0 (3, 5-OCH₃), 56.7 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献数据^[22]进行比对, 发现两者基本一致, 确认化合物 **23** 为苦玄参苷 C。

化合物 **24**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS *m/z* 417.155 9 [M-H]⁻ 离子峰 (计算值为 417.154 9), 分子式为 C₂₂H₂₆O₈。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ:

6.59 (4H, s, H-2', 2''), 4.74 (2H, d, *J* = 4.0 Hz, H-2, 6), 4.29 (2H, dd, *J* = 6.8, 8.9 Hz, H-4a, 8a), 3.90 (2H, dd, *J* = 3.2, 8.9 Hz, H-4b, 8b), 3.88 (12H, s, 3', 5', 3'', 5''-OCH₃), 3.08 (2H, m, H-1, 5); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 148.6 (C-3', 3''), 135.5 (C-4', 4''), 132.2 (C-1', 1''), 103.8 (C-2', 2''), 87.0 (C-2, 6), 72.4 (C-4, 8), 56.7 (3', 5', 3'', 5''-OCH₃), 54.9 (C-1, 5)。以上数据与文献数据^[27]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **24** 为 (-)-丁香树脂酚。

化合物 **25**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS *m/z* 273.076 9 [M+H]⁺, 离子峰 (计算值为 273.076 3), 分子式为 C₁₅H₁₂O₅。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 7.31 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-3', 5'), 5.90 (1H, s, H-8), 5.89 (1H, s, H-6), 5.33 (1H, dd, *J* = 13.0, 2.5 Hz, H-2), 3.10 (1H, dd, *J* = 17.1, 13.0 Hz, H-3a), 2.70 (1H, dd, *J* = 17.1, 2.5 Hz, H-3b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 197.8 (C-4), 168.4 (C-7), 165.5 (C-5), 164.9 (C-9), 159.0 (C-4'), 131.1 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 103.3 (C-10), 97.0 (C-6), 96.2 (C-8), 80.5 (C-2), 44.0 (C-3)。以上数据与文献数据^[28]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **25** 为柚皮素。

化合物 **26**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS *m/z* 303.050 99 [M+H]⁺, 离子峰 (计算值为 303.050 5), 分子式为 C₁₅H₁₀O₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 8.63 (1H, brs, H-6a), 8.12 (1H, brd, *J* = 8.4 Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.76 (1H, brs, H-8), 6.72 (1H, brs, H-6b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 177.2 (C-4), 165.5 (C-7), 162.4 (C-5), 157.4 (C-9), 149.5 (C-4'), 147.7 (C-2), 147.0 (C-3'), 137.9 (C-3), 123.1 (C-1'), 121.0 (C-6'), 116.6 (C-2', 5'), 104.4 (C-10), 99.2 (C-6), 94.2 (C-8)。以上数据与文献数据^[29]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **26** 为槲皮素。

化合物 **27**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS *m/z* 358.105 3 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₉H₁₈O₇。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 7.71 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, *J* = 1.7, 8.5 Hz, H-6'), 7.05 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.44 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.38 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 3.99 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.88 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 178.9 (C-4), 165.6 (C-7), 162.1 (C-5), 156.8 (C-9), 156.1 (C-2), 148.5 (C-4'), 146.5 (C-3'), 139.0 (C-3), 122.8 (C-1'), 122.6 (C-6'), 114.7 (C-5'),

111.0 (C-2'), 106.1 (C-10), 98.0 (C-6), 92.3 (C-8), 60.3 (7-OCH₃), 56.2 (3'-OCH₃), 55.9 (4'-OCH₃)。以上数据与文献数据^[30]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **27** 为 7,3',4'-三甲基槲皮素。

化合物 **28**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 301.0700 [M-H]⁻ 离子峰 (计算值为 301.071 2)。分子式为 C₁₆H₁₄O₆。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.07 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2'), 6.91 (1H, dd, J = 1.7, 8.1 Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 5.91 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.89 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.34 (1H, dd, J = 12.8, 2.9 Hz, H-2), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.13 (1H, dd, J = 17.1, 2.9 Hz, H-3a), 2.70 (1H, dd, J = 17.1, 2.9 Hz, H-3b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 197.7 (C-4), 168.4 (C-7), 165.4 (C-5), 164.8 (C-9), 149.1 (C-3'), 148.1 (C-4'), 131.7 (C-1'), 120.5 (C-6'), 116.1 (C-5'), 111.3 (C-2'), 103.3 (C-10), 97.7 (C-6), 96.2 (C-8), 80.7 (C-2), 56.4 (3'-OCH₃), 44.2 (C-3)。以上数据与文献数据^[31]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **28** 为高圣草素。

化合物 **29**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 463.086 9 [M+H]⁺ 离子峰 (计算值为 463.087 7), 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₂。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.52 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 7.49 (1H, d, J = 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.39 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.46 (1H, s, Ara-H-1''), 4.32 (1H, d, J = 2.8 Hz, Ara-H-2''), 3.91 (1H, dd, J = 6.0, 2.8 Hz, Ara-H-3'), 3.86 (1H, m, Ara-H-4'), 3.49 (2H, t, J = 4.9 Hz, Ara-H-5''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 180.0 (C-4), 166.0 (C-7), 163.0 (C-5), 159.0 (C-2, 9), 150.0 (C-4'), 146.0 (C-3'), 135.0 (C-3), 123.0 (C-1', 6'), 117.0 (C-2'), 116.0 (C-5'), 110.0 (Ara-C-1''), 106.0 (C-10), 99.9 (C-6), 94.8 (C-8), 88.0 (Ara-C-4''), 83.3 (Ara-C-2''), 78.7 (Ara-C-3''), 62.6 (Ara-C-5'')。以上数据与文献数据^[32]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **29** 为 2-hydroxy-4-*O*- α -L-(3,5,7-trihydroxy-4-oxo-4-chromen-2-yl)phenylarabinofuranoside。

化合物 **30**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 169.050 06 [M+H]⁺, 离子峰 (计算值为 169.050 1), 分子式为 C₈H₈O₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.55 (2H, overlapped, H-2, 6), 6.83 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 170.0 (C-7), 152.6 (C-4), 148.6 (C-3),

125.3 (C-6), 123.0 (C-1), 115.8 (C-2), 113.8 (C-5), 56.4 (3-OCH₃)。以上数据与文献数据^[33]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **30** 为香草酸。

化合物 **31**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 154.063 0 [M+H]⁺, 分子式为 C₈H₁₀O₃。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.68 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.65 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 6.52 (1H, dd, J = 8.0, 1.9 Hz, H-6), 3.67 (2H, t, J = 7.3 Hz, H-8), 2.66 (2H, t, J = 7.3 Hz, H-7); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 146.1 (C-3), 144.6 (C-4), 131.8 (C-1), 121.2 (C-6), 117.1 (C-5), 116.3 (C-2), 64.6 (C-8), 39.6 (C-7)。以上数据与文献数据^[34]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **31** 为羟基酪醇。

化合物 **32**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 246.162 0 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₆H₂₂O₂。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.70 (2H, dd, J = 5.5, 3.2 Hz, H-3, 6), 7.51 (2H, dd, J = 5.5, 3.2 Hz, H-4, 5), 4.29 (2H, t, J = 6.8 Hz, H-1'), 1.70 (2H, m, H-2'), 1.42 (2H, m, H-3'), 0.95 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-4'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 167.8 (C=O), 132.4 (C-1, 2), 130.9 (C-4, 5), 128.9 (C-3, 6), 65.6 (C-1'), 30.7 (C-2'), 19.3 (C-3'), 13.8 (C-4')。以上数据与文献数据^[35]进行比对, 发现两者数据基本一致, 确定化合物 **32** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **33**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 421.185 8 [M+H]⁺ 离子峰 (计算值为 421.186 2), 分子式为 C₂₂H₂₈O₈。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.08 (2H, brd, J = 7.9 Hz, H-6''), 7.59 (1H, brt, J = 7.9 Hz, H-4''), 7.47 (2H, brt, J = 7.9 Hz, H-5''), 7.30 (1H, brd, J = 7.5 Hz, H-3), 7.19 (1H, brt, J = 8.2 Hz, H-5), 7.15 (1H, brd, J = 8.2 Hz, H-6), 6.99 (1H, brt, J = 7.5 Hz, H-4), 5.22 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.55 (1H, d, J = 14.1 Hz, H-7a), 4.29 (1H, d, J = 14.1 Hz, H-7b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 167.4 (C-7''), 155.7 (C-1), 134.1 (C-4''), 132.0 (C-2), 131.4 (C-1''), 130.8 (C-2'', 6''), 129.6 (C-3'', 5''), 129.3 (C-3), 128.5 (C-5), 123.7 (C-4), 116.0 (C-6), 100.8 (C-1'), 78.4 (C-3'), 76.0 (C-5'), 75.6 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.5 (C-6'), 60.2 (C-7)。以上数据与文献数据^[36]进行比对, 发现两者基本一致, 确定化合物 **33** 为 salicyl alcohol-1-*O*- β -D (3'-benzoyl) glucopyranoside。

化合物 **34**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 330.130 4 [M+H]⁺ 离子峰 (计算值为 330.131 5),

分子式为 $C_{15}H_{21}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.76 (1H, dd, $J = 1.5, 7.8$ Hz, H-7), 7.53 (1H, m, H-6), 7.40 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-4), 7.12 (1H, t, $J = 8.3$ Hz, H-5), 4.88 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, $J = 1.9, 12.1$ Hz, H-6'a), 3.88 (3H, s, 1-OCH₃), 3.71 (1H, dd, $J = 5.6, 12.1$ Hz, H-6'b), 3.34~3.53 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 168.6 (C-1), 158.7 (C-3), 135.1 (C-5), 132.0 (C-7), 123.7 (C-6), 122.4 (C-2), 119.0 (C-4), 104.1 (1-OCH₃), 78.5 (C-5'), 77.6 (C-3'), 75.0 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.6 (C-6'), 52.8 (C-3)。以上数据与文献数据^[37]进行比对,发现两者基本一致,确定化合物 **34** 为 methyl 2-O- β -D-glucopyranosylbenzoate。

化合物 **35**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 175.095 8 $[M+H]^+$ 离子峰 (计算值为 175.097 0), 分子式为 $C_8H_{14}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.08 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 2.58 (4H, brs, H-2, 3), 1.63~1.59 (2H, m, H-2'), 1.42~1.36 (2H, m, H-3'), 0.94 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 176.1 (C-4), 174.3 (C-1), 65.5 (C-1'), 31.7 (C-2'), 30.1 (C-2), 29.8 (C-3), 20.1 (C-3'), 14.0 (C-4')。以上数据与文献数据^[38]进行比对,发现两者基本一致,确定化合物 **35** 为 succinic acid monobutyl ester。

化合物 **36**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 215.134 2 $[M-H]^-$ 离子峰 (计算值为 215.136 2), 分子式为 $C_{11}H_{20}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.10 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-2), 2.29 (2H, t, $J = 7.1$ Hz, H-4), 2.26 (2H, t, $J = 7.1$ Hz, H-3), 1.60 (4H, m, H-8,

1'), 1.34 (6H, m, H-5~7), 1.24 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 178.2 (C-1), 175.6 (C-9), 61.4 (C-2), 35.3 (C-3), 35.1 (C-4), 30.1 (C-5, 6), 30.0 (C-7), 26.2 (C-8), 26.0 (C-1'), 14.5 (C-2')。以上数据与文献数据^[39]进行比对,发现两者基本一致,确定化合物 **36** 为 1-ethyl nonanedioate。

化合物 **37**: 黄色无定型固体, HR-ESI-MS m/z 229.142 1 $[M-H]^-$ 离子峰 (计算值为 229.144 0), 分子式为 $C_{12}H_{22}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 4.16 (1H, dd, $J = 4.0, 11.0$ Hz, H-1a), 4.07 (1H, dd, $J = 7.5, 11.0$ Hz, H-1b), 3.81~3.85 (1H, m, H-2'), 3.54 (2H, dd, $J = 5.5, 11.0$ Hz, H-3'), 2.37 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-8), 2.29 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.61~1.65 (4H, m, H-3, 7), 1.36 (6H, brs, H-4~6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 178.1 (C-1), 175.6 (C-9), 71.7 (C-2'), 68.5 (C-1'), 64.0 (C-3'), 35.2 (C-2), 34.9 (C-8), 30.0 $\times$ 3 (C-4~6), 26.1 (C-7), 25.9 (C-3)。以上数据与文献数据^[40]进行比对,发现两者基本一致,确认化合物 **37** 为 1-azeloyl-rac-glycer。

3.2 槲寄生化学成分体外抗炎活性研究结果

分离得到的化合物中部分能够不同程度的抑制 RAW264.7 细胞 NO 的释放,结果见表 2。与阳性药相比,化合物 **1**、**26**、**27**、**30** 的抗炎作用最强,化合物 **4**、**7**、**9**、**10**、**13**、**32** 表现出中等抗炎活性,化合物 **2**、**3**、**8**、**14**、**15**、**17**~**19**、**21**~**24**、**28**、**29**、**33**~**37** 未表现出抗炎活性。

4 讨论

本实验对槲寄生进行了系统的化学成分分离,

表 2 各化合物对 LPS 诱导 RAW264.7 细胞中 NO 生成的影响 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 2 Effects of compounds on NO production in LPS-induced RAW264.7 cells ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	10.44 $\pm$ 0.26	14	>100	27	12.98 $\pm$ 0.48
2	>100	15	>100	28	>100
3	>100	16	32.53 $\pm$ 1.01	29	>100
4	15.21 $\pm$ 0.23	17	>100	30	13.16 $\pm$ 0.96
5	27.39 $\pm$ 1.30	18	>100	31	38.97 $\pm$ 0.55
6	22.73 $\pm$ 0.33	19	>100	32	16.11 $\pm$ 0.74
7	15.93 $\pm$ 0.58	20	24.86 $\pm$ 0.33	33	>100
8	>100	21	>100	34	>100
9	19.72 $\pm$ 0.87	22	>100	35	>100
10	16.92 $\pm$ 0.30	23	>100	36	>100
11	38.97 $\pm$ 0.48	24	>100	37	>100
12	28.91 $\pm$ 0.27	25	21.26 $\pm$ 1.12	地塞米松	14.60 $\pm$ 0.38
13	16.80 $\pm$ 1.04	26	13.07 $\pm$ 0.25		

采用色谱学、质谱学结合核磁共振波谱学的手段以及参考已知参考文献,共分离并鉴定出 37 个化合物的化学结构,化合物 1 为新倍半萜类化合物,化合物 2~37 为已知化合物。其中化合物 4、9、10、14、15、17、22、23、31、32、34~37 为首次从檀香科中分离得到,化合物 12、33 为首次从槲寄生属植物中分离得到,化合物 11、21、24 为首次从槲寄生种植物中分离得到。体外抗炎活性研究表明,化合物 1、26、27、30 与模型组相比表现出显著的抗炎活性。其次,通过分析化学结构与活性结果,可推论倍半萜活性强于黄酮类,同时将化合物 26 与 27 对比,发现甲氧基的引入可使活性增强。本实验分离得到一个新的倍半萜类化合物,丰富了槲寄生的化学成分,体外初步抗炎活性筛查解释了槲寄生抗炎作用的药理基础,为槲寄生的开发和利用提供了实验基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 389.
- [2] 顾观光, 杨鹏举, 辑校. 神农本草经 [M]. 北京: 学苑出版社, 2002: 104.
- [3] Yao H, Liao Z X, Wu Q, *et al.* Antioxidative flavanone glycosides from the branches and leaves of *Viscum coloratum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(1): 133-135.
- [4] 赵晶, 贺江萍. 槲寄生的化学成分及药理作用研究 [J]. 天津中医学院学报, 2005, 24(3): 185-186.
- [5] 余竞光, 丛浦珠, 林级田, 等. 国产檀香中 α -反式香柠檬醇化学结构研究 [J]. 药学报, 1993(11): 840-844.
- [6] Xin Q H, Luo Q, Wu Z H, *et al.* New unsaturated lactones and a meroterpenoid from *Ganoderma lucidum* [J]. *Nat Prod Commun*, 2019, 14(7): 1934578X19858815.
- [7] 耿剑亮, 王振中, 王秋红, 等. 红花八角茎叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(24): 7407-7412.
- [8] 周先丽, 王鹏程, 罗琴, 等. 香椿树皮化学成分的研究 [J]. 中药材, 2017, 40(5): 1119-1122.
- [9] Kil H W, Rho T, Yoon K D. Phytochemical study of aerial parts of *Leea asiatica* [J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1733.
- [10] 吴洋洋, 李江龙, 白玉薇, 等. 红芪的化学成分研究 [J]. 中草药, 2024, 55(19): 6482-6495.
- [11] 薛慧清, 杨红澎, 汪汉卿, 等. 黄毛橐吾三萜类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(3): 272-275.
- [12] 刘远, 欧阳富, 于海洋, 等. 马蓝叶化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2009, 19(4): 273-275.
- [13] 肖怀, 陆阳, 何正春, 等. 观赏獐牙菜中的三萜内酯成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(11): 1619-1622.
- [14] Sticher O, Lahloub M F. Phenolic glycosides of *Paulownia tomentosa* bark [J]. *Planta Med*, 1982, 46(3): 145-148.
- [15] 邱蕴绮, 漆淑华, 张偲, 等. 阔苞菊的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2010, 41(1): 24-27.
- [16] 武毅, 曲玮, 耿岷, 等. 大飞扬草地上部位的酚类和黄酮类化合物 [J]. 中国天然药物, 2012, 10(1): 40-42.
- [17] 陈东, 宋月林, 聂春晓, 等. 白木香化学成分研究 [J]. 中国药学, 2012, 21(1): 88-92.
- [18] 朱倩, 黄启龙, 张春磊, 等. 大花紫玉盘的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2019, 50(6): 666-671.
- [19] Matsumoto T, Nakamura S, Nakashima S, *et al.* Neolignan and megastigmane glucosides from the aerial parts of *Isodon japonicus* with cell protective effects on BaP-induced cytotoxicity [J]. *Phytochemistry*, 2017, 137: 101-108.
- [20] 刘明韬, 韩志超, 章漳, 等. 龙胆的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2005(2): 103-104.
- [21] Kikuchi M, Sugiyama M. Characterization of lariciresinol glucosides from *Osmanthus asiaticus* [J]. *Heterocycles*, 1993, 36(1): 117.
- [22] Anh N Q, Yen T T, Hang N T, *et al.* Lignan compounds from *Stixis suaveolens* [J]. *Vietnam J Chem*, 2019, 57(3): 304-310.
- [23] 杨梦, 郝志友, 周诗琪, 等. 山茱萸果实化学成分及其抗阿尔茨海默症活性研究 [J]. 药学报, 2022, 57(12): 3608-3615.
- [24] 孙连娜, 陈万生, 陶朝阳, 等. 泽兰化学成分的研究 (I) [J]. 第二军医大学学报, 2004, 25(9): 1029-1030.
- [25] Wang J, Tan D D, Wei G Z, *et al.* Studies on the chemical constituents of *Cuscuta chinensis* [J]. *Chem Nat Compd*, 2016, 52(6): 1133-1136.
- [26] 安琪, 杨春娟, 宋洋, 等. 无梗五加果化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(5): 765-769.
- [27] Park H B, Lee K H, Kim K H, *et al.* Lignans from the roots of *Berberis amurensis* [J]. *Nat Prod Sci*, 2009, 15: 17-21.
- [28] 周佳, 周先丽, 梁成钦, 等. 铁皮石斛化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(09): 1292-1295.
- [29] Jung S J, Kim D H, Hong Y H, *et al.* Flavonoids from the flower of *Rhododendron yedoense* var. *poukhanense* and their antioxidant activities [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(2): 146-150.
- [30] Chen B N, Yang G E, Li J K, *et al.* Cytotoxic constituents from *Viscum coloratum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(4): 547-549.
- [31] 王健伟, 梁敬钰, 李丽. 小叶买麻藤的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(6): 432-434.
- [32] Hussein A A, Barberena I, Correa M, *et al.* Cytotoxic flavonol glycosides from *Triplaris cumingiana* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(2): 231-233.

- [33] 陈龙, 杜力军, 丁怡, 等. 罗布麻花化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(17): 1340-1342.
- [34] 宋成芝, 王跃虎, 华燕, 等. 绣球藤的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(2): 116-119.
- [35] Li J T, Yin B L, Liu Y, *et al.* Mono-aromatic constituents of *Dendrobium longicornu* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(2): 234-236.
- [36] Mizuno M, Kato M, Misu C, *et al.* Chaenomeloidin: A phenolic glucoside from leaves of *Salix chaenomeloides* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(5): 1447-1450.
- [37] Ushiyama M, Furuya T. Glycosylation of phenolic compounds by root culture of *Panax ginseng* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(11): 3009-3013.
- [38] 孟晓伟, 赖云飞, 张普照, 等. 粉葛化学成分的研究 [J]. 中成药, 2022, 44(05): 1489-1497.
- [39] Yoshizaki T, Tazaki M. High performance liquid chromatography of dibasic acid and its esters [J]. *Res Rep Ikutoku Institute Technol*, 1980, 4: 113-117.
- [40] 党竹楠, 韩玉, 张雅琦, 等. 倒心盾翅藤藤茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2023, 54(14): 4433-4441.

[责任编辑 王文倩]

• 公益广告 •

