

## 山香圆叶黄酮类化合物的研究

肖春荣, 涂林锋, 张睿增, 刘定平, 罗永明\*

(江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004)

**摘要:** 通过大孔树脂柱色谱、聚酰胺柱色谱、硅胶柱色谱、ODS柱色谱和制备液相等技术对山香圆叶乙醇提取物的正丁醇部位进行分离纯化, 并应用核磁共振以及质谱等波谱技术进行化合物结构鉴定。从山香圆叶中分离鉴定了15个黄酮类化合物, 分别为: argutoside F (1)、木犀草素-7-*O*-[ $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、女贞苷 (3)、刺槐素-7-*O*-[ $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (4)、芹菜素 (5)、槲皮素 (6)、槲皮素-3-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (7)、野漆树苷 (8)、木犀草素-7-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (9)、刺槐素-7-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (10)、木犀草素-7-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (11)、木犀草素 (12)、neodiosmin (13)、芹菜素-7-*O*-芸香糖苷 (14) 和槲皮素-3-*O*- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖苷 (15)。其中化合物1为新化合物, 化合物2、7、9、13~15为首次从该植物中获得。

**关键词:** 山香圆叶; 化学成分; 黄酮类

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870(2019)09-1620-07

## Study on chemical constituents of flavonoids in *Turpinia arguta*

XIAO Chun-rong, TU Lin-feng, ZHANG Rui-zeng, LIU Ding-ping, LUO Yong-ming\*

(School of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

**Abstract:** Fifteen flavonoids were isolated and identified by macroporous resin column chromatography, polyamide column chromatography, silica gel column chromatography, ODS column chromatography and preparative liquid chromatography from the ethanol extract *Turpinia arguta*. Their structures of these flavonoids were identified by NMR and mass spectrometry as argutoside F (1), luteolin-7-*O*- $\alpha$ -L-rhamanopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (2), nuezhenoside (3), acacetin-7-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (4), apigenin (5), quercetin (6), quercetin-3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (7), rhoifolin (8), luteolin-7-*O*- $\alpha$ -L-rhamanopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranoside (9), acacetin-7-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranoside (10), luteolin-7-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (11), luteolin (12), neodiosmin (13), apigenin-7-*O*-rutinoside (14), and quercetin-3-*O*- $\alpha$ -L-arabinopyranoside (15). Compound 1 is new, whereas compound 2, 7, 9, 13–15 were obtained from this plant for the first time.

**Key words:** *Turpinia arguta*; chemical constituents; flavonoids

山香圆叶 (*Turpinia arguta* (Lindl.) Seem) 为省沽油科 (Staphyleaceae) 山香圆属植物, 又名千打捶、七寸钉、蛾子药, 主要分布于我国西南至台湾地区, 植物资

源十分丰富<sup>[1]</sup>。山香圆叶作为民间药的用药历史久远, 传统中医以其干燥叶入药, 性味苦寒, 有清热解毒、利咽消肿、活血止痛之功效, 对乳蛾喉痹、咽喉肿痛、疮疡肿毒、跌扑伤痛有一定的疗效。民间用于治疗咽喉炎、扁桃体炎、扁桃体脓肿、上呼吸道感染、气管炎等具有速效高效的特点<sup>[2]</sup>。根据文献报道从该植物分离得到黄酮及其苷类成分、三萜及其苷类成分和一些单萜呋喃类生物碱, 并且具有良好的生物活性。药理研究

收稿日期: 2019-05-07; 修回日期: 2019-06-24.

基金项目: 江西省“赣鄱英才555工程”项目 (52513028); 江西中医药大学“道地药材及特色中药资源研究”专项 (5151300115).

\*通讯作者 Tel: 86-791-87118850, E-mail: loym999@163.com

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2019-0359

表明, 山香圆叶具有抗炎、抗菌、镇痛和免疫调节等药理作用<sup>[3-5]</sup>。为更有效的开发利用这一植物资源, 本课题组进一步对山香圆正丁醇部位的化学成分进行了系统的研究, 通过大孔树脂、聚酰胺、正向硅胶、反向硅胶、制备液相和现代波谱学等方法共分离并鉴定了15个黄酮类化合物: argutoside F (1)、木犀草素-7-*O*-[ $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、女贞苷 (3)、刺槐素-7-*O*-[ $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (4)、芹菜素 (5)、槲皮素 (6)、槲皮素-3-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (7)、野漆树苷 (8)、木犀草素-7-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (9)、刺槐素-7-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (10)、木犀草素-7-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (11)、木犀草素 (12)、neodiosmin (13)、芹菜素-7-*O*-芸香糖苷 (14) 和槲皮素-3-*O*- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖苷 (15)。其中化合物1为新化合物, 化合物2、7、9、13~15为首次从该植物中获得。

## 结果与讨论

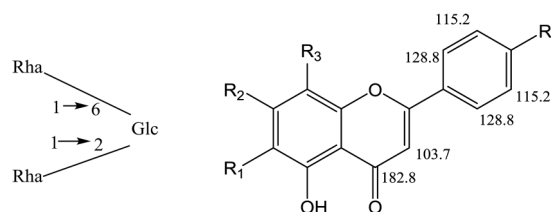
化合物1 黄色粉末, 易溶于甲醇,  $[\alpha]_D^{20}$  -114.4 ( $c$  0.086, MeOH), UV (MeOH)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ): 266 (4.15)、338 (4.11) nm, IR 显示有羟基 (3 385  $\text{cm}^{-1}$ )、羰基 (1 715  $\text{cm}^{-1}$ )、共轭双键 (1 610  $\text{cm}^{-1}$ ) 以及 C-O-C (1 015  $\text{cm}^{-1}$ ) 特征吸收, HR-TOF-MS  $m/z$  777.220 1  $[M+Na]^+$  (Calcd. for  $C_{34}H_{42}NaO_{19}$  777.232 0), 根据高分辨质谱给出的准确分子量结合  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 推断分子式为  $C_{34}H_{42}O_{19}$ , 不饱和度为 14。在甲醇溶液中, 与盐酸-镁粉反应呈现阳性, 其硅胶薄层斑点在紫外灯下为黄色, 喷洒 10% 硫酸-乙醇显色呈黄褐色, 判断该化合物可能为黄酮类化合物。与 Molish 试剂反应呈阳性, 判断该化合物可能为黄酮苷。

在  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) 数据 (表 1) 上观察到  $\delta$  12.75 (1H, s)、8.58 (1H, s) 两个活泼质子信号, 其中  $\delta$  12.75 为与羰基形成分子内氢键的活泼质子信号, 即 5-OH;  $\delta$  8.04~6.90 为芳香区质子信号, 其中  $\delta$  8.04 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz) 和  $\delta$  7.17 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz) 两组质子构成 AA'BB' 偶合系统, 由此确定该化合物 B 环为 1,4-二取代, 并可前者化学位移归属于 H-2'、H-6', 后者化学位移归属于 H-3'、H-5';  $\delta$  6.97 (1H, s) 为 A 环质子信号, 根据其峰型可知 A 环只有 1 个质子, 其他位置均被取代;  $\delta$  6.90 (1H, s) 为黄酮类化合物 C-3 位的特征信号;  $\delta$  5.34 (1H, d,  $J = 6.6$  Hz)、5.17 (1H, br s) 和 4.55 (1H, br s) 为 3 个糖端基质子信号;  $\delta$  3.88 (3H, br s) 为连在芳环上的甲氧基质子信号,  $\delta$  1.08 (6H, br s) 为

两个甲基质子信号。

在  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) 和 HSQC 谱中, 给出 34 个碳信号, 由  $\delta$  182.8 (C=O) 以及  $\delta$  164.3、147.4、151.9、149.6 的 4 个  $\text{sp}^2$  杂化的醚氧键碳信号确定该化合物为黄酮类化合物。还观察到 3 个单糖的信号,  $\delta$  98.4 (C-1'')、77.4 (C-2'')、77.7 (C-3'')、70.1 (C-4'')、76.0 (C-5'')、66.4 (C-6'') 与文献<sup>[6]</sup>的  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖的数据基本一致 (推测该化合物含有 1 个葡萄糖);  $\delta$  101.0 (C-1'''), 71.0 (C-2'''), 70.9 (C-3'''), 72.5 (C-4'''), 68.8 (C-5'''), 18.3 (C-6'''), 101.0 (C-1''''), 71.2 (C-2''''), 70.9 (C-3''''), 72.5 (C-4''''), 69.2 (C-5''''), 18.4 (C-6''') 与文献<sup>[6]</sup>的  $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖的数据基本一致, 推测该化合物可能含有两个吡喃鼠李糖。将该化合物进行酸水解, TLC 检查, 与标准品共 TLC, 证实有葡萄糖和鼠李糖存在。

以上  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 和 HMQC 信息可得到结构:



此外, 在 HMBC 谱中,  $\delta$  8.04 (128.8) 的质子与  $\delta$  162.7、164.3 的碳有远程相关,  $\delta$  7.17 (115.2) 的质子与  $\delta$  123.5 的碳有远程相关,  $\delta$  6.90 (103.7) 的质子与  $\delta$  106.1、123.5、164.3、182.8 的碳有远程相关, 以上信息可得到 C-2 $\delta$  164.3, C-10 $\delta$  106.1, C-4' $\delta$  162.7;  $\delta$  3.88 (56.0) 的质子与  $\delta$  162.7 的碳有远程相关, 说明为  $R_4$  为  $\text{OCH}_3$ ;  $\delta$  6.97 (94.2) 的质子与  $\delta$  106.1、131.2、149.6、151.9、182.8 的碳有远程相关,  $\delta$  12.75 的活泼质子与  $\delta$  106.1、131.2、147.4 的碳有远程相关, 以上信息可得到 C-5 $\delta$  147.4, C-6 $\delta$  131.2, C-7 的碳信号  $\delta$  151.9, C-8 $\delta$  94.2, C-9 $\delta$  149.6,  $R_1$  为 OH,  $R_3$  为 H; 两个鼠李糖端基质子  $\delta$  5.17 (101.0)、 $\delta$  4.55 (101.0) 与  $\delta$  77.4、66.4 的碳远程相关, 说明两个鼠李糖分别与葡萄糖的 C-2 位和 C-6 位相连, 葡萄糖端基质子  $\delta$  5.34 (98.4) 与  $\delta$  151.9 的碳有远程相关, 说明葡萄糖与苷元的 C-7 位相连。

综合以上信息确定该化合物为 5,6-二羟基-4'-甲氧基黄酮-7-*O*-[ $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 [5,6-dihydroxy-4'-methoxyflavone-7-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside], 查阅相关文献及 Sci Finfer 数据库无该化合物, 确定为新化合物, 因前人从山香圆叶中分离得到 argutoside A~E 五个新化合物, 且结构类似, 故新化合物命名为 arguto-

side F (图1)。

化合物2 为黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  741  $[M+H]^+$ , 763  $[M+Na]^+$ , 分子式为  $C_{33}H_{40}O_{19}$ , 不饱和度为 14。 $^1H$  NMR (600 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$  12.99 (1H, s, 5-OH), 10.02 (1H, s, 4'-OH), 9.50 (1H, s, 3'-OH), 7.44 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.2$  Hz, H-6'), 7.42 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.94 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'), 6.75 (1H, s, H-3), 6.68 (1H, m, H-8), 6.41 (1H, s, H-6), 5.25 (1H, d,  $J = 7.1$  Hz, H-1''), 5.13 (1H, br s, H-1'''), 4.55 (1H, br s, H-1'''), 3.85 (1H, d,  $J = 11.7$  Hz, H<sub>b</sub>-6''), 1.22 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, 6'''-CH<sub>3</sub>), 1.08 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, 6''''-CH<sub>3</sub>)。  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$  165.1 (C-2), 103.7 (C-3), 182.3 (C-4), 161.7 (C-5), 99.7 (C-6), 162.9 (C-7), 94.8 (C-8), 157.4 (C-9), 105.9 (C-10), 121.8 (C-1'), 114.0 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.4 (C-4'), 116.6 (C-5'), 119.7 (C-6'), 98.2 (C-1''), 76.8 (C-2''), 77.5 (C-3''), 70.1 (C-4''), 75.8 (C-5''), 66.4 (C-6''), 101.0 (C-1'''), 70.9 (C-2'''), 70.7 (C-3'''), 72.3

(C-4'''), 68.8 (C-5'''), 18.6 (C-6'''), 100.0 (C-1''''), 71.2 (C-2'''), 70.8 (C-3'''), 72.5 (C-4'''), 68.8 (C-5'''), 18.2 (C-6''')。以上数据与文献<sup>[6]</sup>报道基本一致, 故鉴定该化合物为木犀草素-7-*O*-[ $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物3 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  747  $[M+Na]^+$ , 723  $[M-H]^-$ , 分子式为  $C_{33}H_{40}O_{18}$ , 不饱和度为 14。 $^1H$  NMR (600 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$  12.94 (1H, s, 5-OH), 10.44 (1H, s, 4'-OH), 7.88 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-2', H-6'), 6.95 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-3', H-5'), 6.80 (1H, s, H-3), 6.70 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.37 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.23 (1H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-1''), 5.16 (1H, br s, H-1'''), 4.58 (1H, s, H-1'''), 3.88 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz, H<sub>b</sub>-6''), 1.24 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 6'''-CH<sub>3</sub>), 1.08 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, 6''''-CH<sub>3</sub>)。  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$  164.9 (C-2), 103.6 (C-3), 182.4 (C-4), 161.7 (C-5), 99.8 (C-6), 162.8 (C-7), 94.9 (C-8), 157.4 (C-9), 105.9 (C-10),

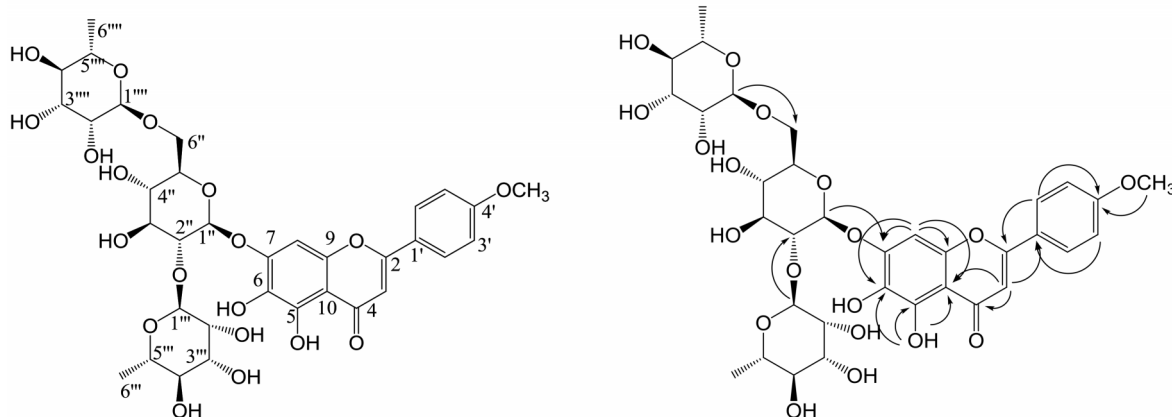


Figure 1 Chemical structure and key HMBC correlations of compound 1

Table 1  $^1H$  NMR and  $^{13}C$  NMR spectroscopic data for compound 1 (in  $DMSO-d_6$ )

Position	$^1H$ NMR	$^{13}C$ NMR	Position	$^1H$ NMR	$^{13}C$ NMR
2	—	164.3	4''	3.18 (1H, m)	70.1
3	6.90 (1H, s)	103.7	5''	3.64 (1H, m)	76.0
4	—	182.8	6''	3.84 (1H, d, $J = 10.7$ Hz)	66.4
5	12.75 (1H, s) (5-OH)	147.4		3.45 (1H, m)	
6	8.58 (1H, s) (6-OH)	131.2	Rha (1 $\rightarrow$ 2)Glc		
7	—	151.9	1'''	5.17 (1H, br s)	101.0
8	6.97 (1H, s)	94.2	2'''	3.65 (1H, m)	71.0
9	—	149.6	3'''	3.32 (1H, m)	70.9
10	—	106.1	4'''	3.21 (1H, m)	72.5
1'	—	123.5	5'''	3.74 (1H, m)	68.8
2'	8.04 (2H, d, $J = 8.7$ Hz)	128.8	6'''	1.08 (3H, d, $J = 6.0$ Hz)	18.3
3'	7.17 (2H, d, $J = 8.7$ Hz)	115.2	Rha (1 $\rightarrow$ 6)Glc		
4'	—	162.7	1''''	4.55 (1H, br s)	101.0
5'	7.17 (2H, d, $J = 8.7$ Hz)	115.2	2''''	3.46 (1H, m)	71.2
6'	8.04 (2H, d, $J = 8.7$ Hz)	128.8	3''''	3.68 (1H, m)	70.9
Glc			4''''	3.14 (1H, m)	72.5
1''	5.34 (1H, d, $J = 6.6$ Hz)	98.4	5''''	3.19 (1H, m)	69.2
2''	3.48 (1H, m)	77.4	6''''	1.08 (3H, d, $J = 6.0$ Hz)	18.4
3''	3.47 (1H, m)	77.7	4'-OCH <sub>3</sub>	3.88 (3H, br s)	56.0

121.4 (C-1'), 129.0 (C-2', C-6'), 116.6 (C-3', C-5'), 161.7 (C-4'), 101.0 (C-1''), 77.5 (C-2''), 76.9 (C-3''), 70.1 (C-4''), 75.9 (C-5''), 66.4 (C-6''), 98.2 (C-1'''), 70.8 (C-2'''), 71.0 (C-3'''), 72.4 (C-4'''), 68.8 (C-5'''), 18.5 (C-6'''), 101.0 (C-1''''), 70.8 (C-2''''), 71.2 (C-3''''), 72.5 (C-4''''), 68.8 (C-5''''), 18.2 (C-6''''). 以上数据与文献<sup>[7]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为女贞苷。

化合物 4 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  761 [M+Na]<sup>+</sup>, 739 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>O<sub>18</sub>, 不饱和度为 14。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.93 (1H, s, 5-OH), 8.01 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2', H-6'), 7.14 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3', H-5'), 6.92 (1H, s, H-3), 6.73 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-8), 6.40 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-6), 5.25 (1H, d,  $J$  = 7.3 Hz, H-1''), 5.16 (1H, br s, H-1'''), 4.56 (1H, s, H-1''''), 3.89 (1H, d,  $J$  = 11.0 Hz, H<sub>b</sub>-6''), 3.85 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 1.24 (3H, d,  $J$  = 6.2 Hz, 6'''-CH<sub>3</sub>), 1.10 (3H, d,  $J$  = 6.2 Hz, 6''''-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  164.4 (C-2), 104.3 (C-3), 182.5 (C-4), 161.6 (C-5), 99.9 (C-6), 163.0 (C-7), 94.9 (C-8), 157.5 (C-9), 106.0 (C-10), 123.1 (C-1'), 128.9 (C-2', C-6'), 115.2 (C-3', C-5'), 162.9 (C-4'), 56.0 (4'-OCH<sub>3</sub>), 98.3 (C-1''), 76.8 (C-2''), 77.5 (C-3''), 71.2 (C-4''), 76.0 (C-5''), 66.5 (C-6''), 101.0 (C-1'''), 70.8 (C-2'''), 70.2 (C-3'''), 72.3 (C-4'''), 68.8 (C-5'''), 18.6 (C-6'''), 101.0 (C-1''''), 71.0 (C-2''''), 70.8 (C-3''''), 72.5 (C-4''''), 68.8 (C-5''''), 18.3 (C-6''''). 以上数据与文献<sup>[8]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为刺槐素-7-*O*-[ $\alpha$ -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\alpha$ -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 5 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  271 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, 不饱和度为 11。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.97 (1H, s, 5-OH), 10.92 (1H, s, 7-OH), 10.42 (1H, s, 4'-OH), 7.93 (2H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H-2', H-6'), 6.94 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3', H-5'), 6.79 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-6)。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  164.6 (C-2), 103.3 (C-3), 182.2 (C-4), 157.8 (C-5), 99.3 (C-6), 164.2 (C-7), 94.4 (C-8), 161.9 (C-9), 104.1 (C-10), 121.6 (C-1'), 128.9 (C-2', C-6'), 116.4 (C-3', C-5'), 161.7 (C-4')。 以上数据与文献<sup>[9]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为芹菜素

化合物 6 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  303 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, 不饱和度为 11。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.51 (1H, s, 5-OH), 10.79 (1H, s, 7-OH), 9.60 (1H, s, 3-OH), 9.38 (1H, s, 4'-OH), 9.34 (1H, s, 3'-OH), 7.69 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-2'), 7.55 (1H, q,  $J$  = 8.4,

2.2 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5'), 6.42 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-6)。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  147.2 (C-2), 136.2 (C-3), 176.3 (C-4), 156.6 (C-5), 98.6 (C-6), 164.3 (C-7), 93.8 (C-8), 161.2 (C-9), 103.5 (C-10), 122.4 (C-1'), 115.5 (C-2'), 145.5 (C-3'), 148.1 (C-4'), 116.1 (C-5'), 120.4 (C-6')。 以上数据与文献<sup>[10]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为槲皮素。

化合物 7 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  611 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>, 不饱和度为 13。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.61 (1H, br s, 5-OH), 9.60 (1H, s, 7-OH), 9.38 (1H, s, 4'-OH), 9.34 (1H, s, 3'-OH), 7.54 (2H, br s, H-2', H-6'), 6.85 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-5'), 6.39 (1H, br s, H-8), 6.20 (1H, br s, H-6), 5.35 (1H, d,  $J$  = 7.3 Hz, H-1''), 5.13 (1H, br s, H-1'''), 1.00 (3H, d,  $J$  = 6.2 Hz, H-6''')。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  156.9 (C-2), 133.7 (C-3), 177.8 (C-4), 161.7 (C-5), 99.1 (C-6), 164.5 (C-7), 94.0 (C-8), 157.1 (C-9), 104.4 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.7 (C-5'), 122.0 (C-6'), 101.2 (C-1''), 74.5 (C-2''), 76.9 (C-3''), 71.0 (C-4''), 76.3 (C-5''), 67.4 (C-6''), 101.6 (C-1'''), 70.8 (C-2'''), 70.4 (C-3'''), 72.3 (C-4'''), 68.7 (C-5'''), 18.2 (C-6''')。 以上数据与文献<sup>[11]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为槲皮素-3-*O*- $\alpha$ -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 8 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  601 [M+Na]<sup>+</sup>, 579 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>, 不饱和度为 13。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.98 (1H, s, 5-OH), 10.41 (1H, s, 4'-OH), 7.95 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2', H-6'), 6.95 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3', H-5'), 6.88 (1H, s, H-3), 6.80 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-8), 6.38 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-6), 5.24 (1H, d,  $J$  = 7.4 Hz, H-1''), 5.19 (1H, br s, H-1'''), 3.77 (1H, d,  $J$  = 9.4 Hz, H<sub>b</sub>-6''), 1.21 (3H, d,  $J$  = 6.2 Hz, 6'''-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  164.7 (C-2), 103.6 (C-3), 182.4 (C-4), 161.6 (C-5), 99.8 (C-6), 163.0 (C-7), 95.0 (C-8), 157.4 (C-9), 105.9 (C-10), 121.4 (C-1'), 129.0 (C-2', C-6'), 116.5 (C-3', C-5'), 161.9 (C-4'), 100.9 (C-1''), 77.7 (C-2''), 77.5 (C-3''), 70.1 (C-4''), 76.7 (C-5''), 60.9 (C-6''), 98.3 (C-1'''), 70.9 (C-2'''), 70.9 (C-3'''), 72.3 (C-4'''), 68.8 (C-5'''), 18.5 (C-6''')。 以上数据与文献<sup>[7]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为野漆树苷。

化合物 9 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  595 [M+H]<sup>+</sup>, 617 [M+Na]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>, 不饱和度为 13。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  13.01 (1H, s, 5-OH), 10.04 (1H, s, 4'-OH), 9.47 (1H, s, 3'-OH), 7.44 (1H, dd,

$J = 8.2, 2.3$  Hz, H-6'), 7.42 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-2'), 6.92 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5'), 6.76 (1H, s, H-3), 6.75 (1H, dd,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.38 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 5.26 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-1"), 5.14 (1H, br s, H-1"), 1.21 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, 6"-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  164.9 (C-2), 103.7 (C-3), 182.3 (C-4), 161.6 (C-5), 99.7 (C-6), 163.0 (C-7), 94.8 (C-8), 157.4 (C-9), 105.9 (C-10), 121.8 (C-1'), 114.0 (C-2'), 146.3 (C-3'), 150.4 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.6 (C-6'), 98.2 (C-1"), 77.4 (C-2"), 77.6 (C-3"), 70.9 (C-4"), 76.7 (C-5"), 60.9 (C-6"), 100.9 (C-1""), 70.9 (C-2""), 70.1 (C-3""), 72.3 (C-4""), 68.8 (C-5""), 18.6 (C-6"")。以上数据与文献<sup>[12]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为木犀草素-7-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10** 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  615 [M+Na]<sup>+</sup>, 593 [M+H]<sup>+</sup> 分子式为 C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub>, 不饱和度为 13。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.94 (1H, s, 5-OH), 8.06 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', H-6'), 7.15 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3', H-5'), 6.97 (1H, s, H-3), 6.83 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 6.40 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6), 5.25 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-1"), 5.14 (1H, br s, H-1""), 3.88 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 1.22 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, 6"-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  164.3 (C-2), 104.4 (C-3), 182.5 (C-4), 157.5 (C-5), 99.8 (C-6), 162.9 (C-7), 95.0 (C-8), 161.6 (C-9), 106.0 (C-10), 123.1 (C-1'), 128.9 (C-2', C-6'), 115.1 (C-3', C-5'), 163.1 (C-4'), 56.1 (4'-OCH<sub>3</sub>), 98.3 (C-1"), 76.8 (C-2"), 77.5 (C-3"), 71.0 (C-4"), 77.7 (C-5"), 60.9 (C-6"), 101.0 (C-1""), 70.9 (C-2""), 70.1 (C-3""), 72.3 (C-4""), 68.8 (C-5""), 18.5 (C-6"")。以上数据与文献<sup>[7]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为刺槐素-7-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11** 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  471 [M+Na]<sup>+</sup>, 449 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>, 不饱和度为 12。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  13.00 (1H, s, 5-OH), 9.91 (1H, s, 4'-OH), 9.50 (1H, s, 3'-OH), 7.46 (1H, dd,  $J = 8.3, 2.3$  Hz, H-6'), 7.43 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-2'), 6.92 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5'), 6.80 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.77 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 5.10 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1"), 3.72~3.17 (5H, m, H-2"~H-6")。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  164.9 (C-2), 105.8 (C-3), 182.4 (C-4), 161.6 (C-5), 100.0 (C-6), 163.4 (C-7), 95.2 (C-8), 157.4 (C-9), 103.6 (C-10), 121.8 (C-1'), 114.0 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.4 (C-4'), 116.4 (C-5'), 119.6 (C-6'), 100.3 (C-1"), 73.6 (C-2"), 76.8 (C-3"), 77.6 (C-4"), 70.0 (C-5"), 61.1 (C-6")。以上

数据与文献<sup>[9]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为木犀草素-7-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12** 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  299 [M+Na]<sup>+</sup>, 287 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, 不饱和度为 11。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.99 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 9.91 (1H, s, 4'-OH), 9.50 (1H, s, 3'-OH), 7.43 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, 8.3 Hz, H-6'), 7.42 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-2'), 6.90 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5'), 6.68 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.45 (1H, s, H-3), 6.20 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6)。 <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  163.3 (C-2), 104.2 (C-3), 182.1 (C-4), 161.9 (C-5), 99.3 (C-6), 164.6 (C-7), 94.3 (C-8), 157.7 (C-9), 103.3 (C-10), 122.0 (C-1'), 113.8 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.1 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.4 (C-6')。以上数据与文献<sup>[9]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为木犀草素。

化合物 **13** 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  607 [M-H]<sup>-</sup>, 631 [M+Na]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>15</sub>, 不饱和度为 13。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  12.96 (1H, s, 5-OH), 9.53 (1H, s, 3'-OH), 7.57 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.3$  Hz, H-6'), 7.45 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-2'), 7.12 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-5'), 6.85 (1H, s, H-3), 6.78 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.40 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 5.27 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-1"), 5.14 (1H, s, H-1""), 3.88 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 1.22 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  164.6 (C-2), 104.3 (C-3), 182.4 (C-4), 161.6 (C-5), 99.8 (C-6), 163.0 (C-7), 94.9 (C-8), 157.5 (C-9), 105.9 (C-10), 123.3 (C-1'), 119.4 (C-2'), 147.3 (C-3'), 151.8 (C-4'), 112.6 (C-5'), 113.5 (C-6'), 56.2 (4'-OCH<sub>3</sub>), 98.2 (C-1"), 76.8 (C-2"), 77.4 (C-3"), 70.9 (C-4"), 77.6 (C-5"), 60.9 (C-6"), 100.9 (C-1""), 70.9 (C-2""), 70.1 (C-3""), 72.3 (C-4""), 68.8 (C-5""), 18.5 (C-6"")。以上数据与文献<sup>[13]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为 neodiosmin。

化合物 **14** 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  601 [M+Na]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>, 不饱和度为 13。 <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  7.92 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2', H-6'), 6.92 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3', H-5'), 6.83 (1H, s), 6.76 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, 8-H), 6.44 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, 6-H)。 <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  181.9 (C-4), 162.8 (C-5), 99.4 (C-6), 161.1 (C-7), 94.7 (C-8), 156.8 (C-9), 105.3 (C-10), 128.6 (C-2', C-6'), 116.2 (C-3', C-5'), 100.5 (C-1"), 72.0 (C-2"), 75.5 (C-3"), 70.7 (C-4"), 76.2 (C-5"), 66.0 (C-6"), 99.8 (C-1""), 69.5 (C-2""), 70.3 (C-3""), 673.0 (C-4""), 8.2 (C-5""), 17.7 (C-6"")。以上数据与文献<sup>[14]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为芹菜素-7-*O*-芸香糖苷。

化合物 **15** 黄色粉末, ESI-MS  $m/z$  457 [M+Na]<sup>+</sup>,

分子式为 $C_{20}H_{18}O_{11}$ , 不饱和度为12。 $^1H$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.64 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-6'), 7.50 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 6.83 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.38 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 6.18 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-6), 5.26 (1H, d,  $J = 5.4$  Hz, H-1'')。  $^{13}C$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  56.1 (C-2), 133.6 (C-3), 177.4 (C-4), 161.1 (C-5), 98.7 (C-6), 164.6 (C-7), 93.5 (C-8), 156.3 (C-9), 103.7 (C-10), 120.8 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.0 (C-3'), 148.6 (C-4'), 115.7 (C-5'), 122.0 (C-6'), 101.4 (C-1''), 71.6 (C-2''), 70.7 (C-3''), 60.0 (C-4''), 64.2 (C-5'')。以上数据与文献<sup>[15]</sup>报道对照基本一致, 故鉴定该化合物为槲皮素-3-*O*- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖苷。

## 实验部分

核磁共振仪 Bruker AVANCEIII HD (瑞士 Bruker 公司, 600 MHz); 高分辨飞行时间质谱联用仪 AB SCIEX Triple TOF (美国 AB SCIEX 公司, 5600<sup>+</sup>); 薄层/柱色谱硅胶 GF<sub>254</sub> (青岛海洋化工厂); 大孔吸附树脂 D101 型 (天津海光化工有限公司); 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (Amersham Pharmacia Biotech); 旋转蒸发器 (瑞士 Buchi 公司); 高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); 半制备型液相色谱仪 (美国 Waters 公司); 制备型反相色谱柱 (日本 YMC-Pack ODS-A C18, 20 mm $\times$ 250 mm, 5  $\mu$ m), 分析型反相色谱柱 (日本 Inertsil ODS-3, 4.6 mm $\times$ 250 mm, 5  $\mu$ m); 所用试剂均为分析纯或色谱纯。

药材于 2016 年 9 月采自江西省赣州市, 经江西中医药大学药学院胡生福教授鉴定为省沽油科山香圆属植物山香圆 *Turpinia arguta* 叶。凭证标本保存在江西中医药大学实验楼 D504 研究室。

取山香圆干燥叶 30 kg, 用 95% 乙醇加热提取 3 次, 每次 2 h, 减压浓缩得到山香圆总浸膏。山香圆总浸膏 (2 238 g) 用水混悬, 分别用氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取 4 次, 每次 2.5 L, 减压回收溶剂得到氯仿部位 (39 g)、乙酸乙酯部位 (58 g)、正丁醇部位 (202 g)。

取正丁醇部位 (64.2 g) 经大孔树脂, 以乙醇-水 (30%、50%、75%、95%) 为洗脱剂洗脱, 共得到 Fr.A~Fr.D。Fr.A (25.3 g) 经聚酰胺以乙醇-水 (30%、50%、75%、95%) 为洗脱剂洗脱, 共得到 Fr.A<sub>1</sub>~Fr.A<sub>4</sub>, Fr.A<sub>2</sub> 组分经硅胶柱色谱, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (10:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱得到 Fr.A<sub>2-1</sub>~Fr.A<sub>2-5</sub>, Fr.A<sub>2-2</sub> 经甲醇溶解经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (30:70) 洗脱得到 Fr.A<sub>2-2-2</sub> 和 Fr.A<sub>2-2-3</sub>, Fr.A<sub>2-2-2</sub> 经制备液相 25% 甲醇得到化合物 4 (7 mg) 和 6 (9 mg), Fr.A<sub>2-2-3</sub> 经制备液相 45% 甲醇得到化合物 11 (5 mg), Fr.A<sub>2-3</sub> 经甲醇溶解经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (35:65) 洗脱得到 Fr.A<sub>2-3-4</sub>, Fr.A<sub>2-3-4</sub> 经

制备液相 40% 甲醇得到化合物 3 (25 mg)。Fr.A<sub>3</sub> 经硅胶柱色谱, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱得到 Fr.A<sub>3-1</sub>~Fr.A<sub>3-6</sub>, Fr.A<sub>3-4</sub> 经甲醇溶解经 ODS 柱色谱, 甲醇-水 (30:70) 洗脱得到 Fr.A<sub>3-4-2</sub>, Fr.A<sub>3-4-2</sub> 经制备液相 35% 甲醇得到化合物 1 (8 mg)。

Fr.B (11.2 g) 经硅胶柱色谱, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 为洗脱剂洗脱, 共得到 Fr.B<sub>1</sub>~Fr.B<sub>2</sub>, Fr.B<sub>1</sub> 经硅胶柱色谱, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (30:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱得到 Fr.B<sub>1-1</sub>~Fr.B<sub>1-4</sub>, Fr.B<sub>1-2</sub> 经硅胶柱色谱, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (10:1) 等度洗脱得到 Fr.B<sub>1-2-1</sub>~Fr.B<sub>1-2-5</sub>, Fr.B<sub>1-2-2</sub> 经制备液相 75% 甲醇得到化合物 15 (17 mg), Fr.B<sub>1-2-4</sub> 经制备液相 60% 甲醇得到化合物 10 (14 mg) 和 14 (11 mg), Fr.B<sub>1-3</sub> 经硅胶柱色谱, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (8:1) 等度洗脱得到 Fr.B<sub>1-3-1</sub>~Fr.B<sub>1-3-4</sub>, Fr.B<sub>1-3-3</sub> 经制备液相 35% 甲醇得到化合物 8 (35 mg)。Fr.B<sub>2</sub> 经硅胶柱色谱 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (10:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱得到 Fr.B<sub>2-1</sub>~Fr.B<sub>2-5</sub>, Fr.B<sub>2-2</sub> 经硅胶柱色谱, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (8:1) 等度洗脱得到 Fr.B<sub>2-2-1</sub>~Fr.B<sub>2-2-4</sub>, Fr.B<sub>2-2-1</sub> 经制备液相 45% 甲醇得到化合物 9 (8 mg), Fr.B<sub>2-2-3</sub> 经制备液相 36% 甲醇得到化合物 5 (9 mg) 和 7 (12 mg)。

Fr.C (5.6 g) 经硅胶柱色谱, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (15:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得到 Fr.C<sub>1</sub>~Fr.C<sub>3</sub>。Fr.C<sub>2</sub> 经硅胶柱色谱, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (10:1) 等度洗脱, 得到 Fr.C<sub>2-1</sub>~Fr.C<sub>2-3</sub>, Fr.C<sub>2-2</sub> 经制备液相 45% 甲醇得到化合物 12 (13 mg)。Fr.C<sub>3</sub> 经硅胶柱色谱, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (6:1) 等度洗脱, 得到 Fr.C<sub>3-1</sub>~Fr.C<sub>3-4</sub>, Fr.C<sub>3-2</sub> 制备液相 30% 甲醇得到化合物 2 (6 mg) 和 13 (18 mg)。

## References

- [1] Editorial Committee of Flora of China, Chinese Academy of Science. Flora of China (中国植物志 (第 46 卷)) [M]. Beijing: Science Press, 1981: 27-37.
- [2] Zhang WG, Zhou GP, Yang XJ, et al. Determination of nuezhenide and apigenin 7-*O*-neohesperidoside in Shanxiangyuan tablets by HPLC [J]. Chin J Pharm Anal (药物分析杂志), 2009, 29: 912-914.
- [3] Huang ZY. Preliminary report of Shanxiangyuan tablet in the treatment of pharyngitis and other disease [J]. (中草药), 1978, (3): 36-38.
- [4] Yang YF, Wu ZR. Study on the antimicrobial activities of different processing products of Shanxiangyua [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 1986, 11: 30-32.
- [5] Zhan YF, Zhang JJ, Chen JT, et al. Studies on the analgesia effect of Shanxiangyuan baccal tablet [J]. Lishizhen Med Mater Med Res (时珍国医国药), 2005, 16: 389-390.
- [6] Ma SG, Yuan SP, Liu YB, et al. 3-Hydroxy-3-methylglutaryl

- flavone glycosides from the leaves of *Turpinia Arguta* [J]. *Fitoterapia*, 2018, 124: 80-85.
- [7] Ma SG, Yuan SP, Hou Q, et al. Flavonoid glycosides from leaves of *Turpinia arguta* and their anti-inflammatory activity [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2013, 38: 1747-1750.
- [8] Li JS, Zhao YY, Wang B, et al. Separation and identification of the flavonoids from *Buddleia officinalis* Maxim [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1996, 31: 849-854.
- [9] Li YQ. Studies on the Chemical Constituents of *Capparis himalayensis* and *Turpinia arguta* (爪瓣山柑及锐尖山香圆叶化学成分的研究) [D]. Beijing: Peking Union Medical College & Chinese Academy Medical Sciences, 2007.
- [10] Zhang WG, Zhou GP, Xie EL, et al. Study of the flavonoids from leaves of *Turpinia arguta* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2009, 34: 1603-1604.
- [11] Cheng YX, Zhou J, Tan NH. The chemical constituents of *Parakmeria yunnanensis* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2001, 23: 335-356
- [12] Tian Y, Tang HF, Wang XJ, et al. Studies on antibacterial constituents of *Discocleidion rufescens* (2) [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2009, 34: 1377-1380.
- [13] Jose ADR, Obdulio B, Julian C, et al. Neodiosmin, a flavone glycoside of *Citrus aurantium* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 712-724.
- [14] Tian Y, Liu X, Dong J. Apigenin glycosides from *Euphorbia humifusa* wild . [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2009, 44: 496-499.
- [15] Shi S, Zou H, Zhang Y, et al. Chemical constituents from *Neo-Taraxacum siphonathum* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2009, 34: 1002-1004.