

## [成分分析]

## 祁州漏芦根化学成分及其蛋白酪氨酸磷酸酶抑制活性研究

李若梅<sup>1</sup>，王进<sup>2</sup>，刘灿<sup>1</sup>，郭君玲<sup>1</sup>，黄芸<sup>1</sup>，梁春慧<sup>3\*</sup>，张漫丽<sup>1\*</sup>

(1. 河北医科大学药学院，河北 石家庄 050017；2. 河北医科大学附属第二医院，河北 石家庄 050000；3. 河北医科大学附属第三医院，河北 石家庄 050000)

**摘要：**目的 研究祁州漏芦根化学成分及其蛋白酪氨酸磷酸酶 (PTPs) 抑制活性。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、大孔树脂、中压 ODS 及制备 HPLC 进行分离纯化，根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。采用 p-NPP 法测定 PTPs 抑制活性。结果 从中分离得到 20 个化合物，分别鉴定为蜕皮甾酮 (1)、carthamosterone (2)、筋骨草甾酮 C (3)、25S-牛膝甾酮 (4)、紫苋甾酮 A (5)、土克甾酮 (6)、22-酮基-20-羟基蜕皮甾酮 (7)、11 $\alpha$ -hydroxypoststerone (8)、20-hydroxyecdysone-3-acetate (9)、(+)-1-羟基松脂醇 1-O- $\beta$ -D-葡萄糖 (10)、isovitexirone (11)、(24R)-11 $\alpha$ , 20, 24-三羟基蜕皮甾酮 (12)、罗汉松甾酮 C (13)、漏芦甾酮 R1 (14)、漏芦甾酮 (15)、4-去甲基紫花络石苷元 (16)、4-去甲基紫花络石苷 (17)、山柰苷 (18)、牛蒡子醇 A (19)、松柏苷 (20)。化合物 1~2、5、13 对 T-细胞 PTP (TCPTP)、PTP1B、非受体型 PTP (MEG2) 的  $IC_{50}$  值为 1.37~25.9 nmol/L。结论 化合物 2、4~5、7~8、10~12、16~20 为首次从该植物中分离得到。化合物 1~2、5、13 对 TCPTP、PTP1B、MEG2 具有显著抑制活性，其中 5 对 MEG2 具有高度选择性。

**关键词：**祁州漏芦；根；蜕皮甾；分离鉴定；蛋白酪氨酸磷酸酶 (PTPs)；抑制活性

中图分类号：R284.1

文献标志码：A

文章编号：1001-1528(2026)01-0106-09

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2026.01.016

## Chemical constituents from the roots of *Rhaponticum uniflorum* and their protein tyrosine phosphatases inhibitory activity

LI Ruo-mei<sup>1</sup>，WANG Jin<sup>2</sup>，LIU Can<sup>1</sup>，GUO Jun-ling<sup>1</sup>，HUANG Yun<sup>1</sup>，LIANG Chun-hui<sup>3\*</sup>，ZHANG Man-li<sup>1\*</sup>

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017, China; 2. Department of Pharmacy, The Second Affiliated Hospital of Hebei Medical University, Shijiazhuang 050000, China; 3. Department of Pharmacy, The Third Affiliated Hospital of Hebei Medical University, Shijiazhuang 050000, China)

**ABSTRACT: AIM** To study the chemical constituents from the roots of *Rhaponticum uniflorum* and their protein tyrosine phosphatases (PTPs) inhibitory activity. **METHODS** Separation and purification were performed using silica gel, medium pressure ODS, Sephadex LH-20, macroporous resin and preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. The PTPs inhibitory activity was evaluated by p-NPP method. **RESULTS** Twenty compounds were isolated and identified as ecysterone (1), carthamosterone (2), ajugasterone C (3), 25S-inokosterone (4), (24R, 25R)-amarasterone A (5), turkesterone (6), 22-oxo-20-hydroxyecdysone (7), 11 $\alpha$ -hydroxypoststerone (8), 20-hydroxyecdysone-3-acetate (9), (+)-1-hydroxypinoresinol-1-O- $\beta$ -D-glucoside (10), isovitexirone (11), (24R)-11 $\alpha$ , 20, 24-trihydroxyecdysone (12), makisterone C (13), rhabontisterone R1 (14), rhabontisterone (15), 4-demethyltraxillagenin (16), 4-demethyltraxillasse (17), kaempferitrin (18), arctinol A (19), coniferin (20).

收稿日期：2025-05-07

基金项目：国家重点研发计划项目 (2022YFF1100301)；河北省卫健委临床医学优秀人才培养项目 (ZF2023080)；河北省省级科技计划项目 (246W2501D)

作者简介：李若梅 (1999—)，女，硕士在读，研究方向为天然药物化学。Tel: 15032218219, E-mail: 1513951484@qq.com

\*通信作者：梁春慧 (1978—)，女，硕士，主任药师，研究方向为中药药理学。E-mail: 37900763@hebmu.edu.cn

张漫丽 (1978—)，女，博士，教授，研究方向为中药药效物质。E-mail: 17800938@hebmu.edu.cn

$IC_{50}$  values of compounds **1–2**, **5** and **13** on T-cell PTP (TCPTP), PTP1B and non receptor type PTC (MEG2) were 1.37–25.9 nmol/L. **CONCLUSION** Compounds **2**, **4–5**, **7–8**, **10–12** and **16–20** are isolated from this plant for the first time. Compounds **1–2**, **5** and **13** have significant inhibitory activity against TCPTP, PTP1B and MEG2, and **5** is highly selective against MEG2.

**KEY WORDS:** *Rhaponticum uniflorum* (L.) DC.; roots; ecdysteroids; isolation and identification; protein tyrosine phosphatases (PTPs); inhibitory activity

祁州漏芦 *Rhaponticum uniflorum* (L.) DC. 为菊科多年生草本植物, 主要分布在河北、内蒙古、吉林、青海、山西、山东等地, 具有抗菌、抗炎<sup>[1]</sup>、抗氧化<sup>[2]</sup>、抗肿瘤<sup>[3–4]</sup>活性。研究表明, 祁州漏芦花可改善 LPS 诱导的小鼠病理变化, 减轻炎症反应, 推测可能与调节 TLR4/NLRP3 信号通路有关<sup>[5]</sup>; 其根的乙醇提取物可通过 MAPK、NF- $\kappa$ B 通路来缓解乳腺炎症状<sup>[6]</sup>。但上述活性和机制研究主要是提取物, 并不涉及单体或某种结构类型化合物, 因此其化学成分, 尤其是活性物质有待深入研究。

课题组前期以 T 细胞蛋白酪氨酸磷酸酶 (TCPTP) 为靶点筛选祁州漏芦提取物, 发现其乙醇提取物可抑制酶活性。TCPTP 属于蛋白酪氨酸磷酸酶 (PTPs) 家族, PTPs 在体内参与多种信号的调节, 与代谢类、肿瘤、免疫系统疾病有关, 已成为相关疾病治疗药物研究的靶点。因此, 本研究对祁州漏芦根 95% 乙醇部位的化学成分进行分离鉴定, 并对其 PTPs 抑制活性进行评价, 以期为该植物药理活性、作用机制、相关药物研究提供依据。

## 1 材料

Bruker 600 核磁共振仪 (德国布鲁克公司); Brix 高压、中压制备液相色谱仪 (北京橙达仪器有限公司); Waters 2695–2996 高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); CX31 光学显微镜 (日本 Olympus 公司); 5180E 二氧化碳培养箱 (美国 Nuaire 公司); 全波长酶标仪 (瑞士 Tecan 公司); 3200Q TRAP 质谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司); Triple TOF 5600+高分辨四级杆串联飞行时间质谱仪 (美国 AB SCIEX 公司)。柱用硅胶 (青岛海洋化工有限公司); HP-20 大孔树脂 (日本三菱化学公司); Sephadex LH-20、ODS (美国 Pharmacia 公司)。TCPTP、PTP1B、非受体型 PTP (MEG2)、TPT C 型受体 (CD45)、PTP (SHP1)、受体型酪氨酸磷酸酶 S (PTP sigma)、白细胞共同抗原相关磷酸酶酶 (LAR)、AC484 (华北制药集团新药研究开发有限

责任公司)。甲醇、乙腈 (色谱纯, 天津市富宇精细化工有限公司); 核磁用氘代试剂 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 对硝基苯磷酸二钠盐 (p-NPP) [西宝生物科技 (上海) 股份有限公司]; 其他常规试剂均为分析纯。

祁州漏芦干燥根于 2020 年购自河北安国, 经河北医科大学药学教研室黄芸教授鉴定为菊科植物 *Rhaponticum uniflorum* (L.) DC 的干燥根, 凭证标本 (编号 2020-1) 保存于河北医科大学药学院天然药物化学实验室。

## 2 提取与分离

取干燥祁州漏芦根 20 kg, 粉碎, 加入 95% 乙醇回流提取 2 次, 提取液减压浓缩, 即得浸膏。浸膏加蒸馏水分散后, 依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯萃取, 分别得到 150、70、70 g 萃取部位及 300 g 水相。

二氯甲烷部位 (70 g) 采用硅胶柱进行分离, 以二氯甲烷-甲醇 (98:2~0:100) 梯度洗脱, 得到 20 个流分 (Fr. 1~Fr. 20), Fr. 17 (1 g) 析出淡黄色结晶, 经制备 HPLC (流动相 37% 甲醇, 检测波长 210 nm) 分离, 得化合物 **16** (9.9 mg,  $t_R$  = 29.7 min)。

乙酸乙酯部位 (80 g) 采用硅胶柱进行分离, 以二氯甲烷-甲醇 (100:0~0:100) 梯度洗脱, 得到 5 个流分 (Fr. 1~Fr. 5)。Fr. 2 (18 g) 采用硅胶柱进行分离, 以二氯甲烷-甲醇 (98:2~0:100) 梯度洗脱, 经 TLC 检识得到 6 个流分 (Fr. 2.1~Fr. 2.6), Fr. 2.3 经制备 HPLC 纯化, 以 20%~45% 乙腈梯度洗脱 40 min, 得到化合物 **1** (168.5 mg,  $t_R$  = 15.7 min)、**2** (45.2 mg,  $t_R$  = 20.5 min)、**3** (145.8 mg,  $t_R$  = 30.2 min); Fr. 2.5 经制备 HPLC 分离, 以 18%~40% 乙腈梯度洗脱 35 min, 得化合物 **4** (123.5 mg,  $t_R$  = 12.7 min)、**5** (55.7 mg,  $t_R$  = 15.8 min)、**6** (12.5 mg,  $t_R$  = 28.5 min)。Fr. 3 经中压 ODS 柱分离, 以甲醇-水 (0:100~100:0) 梯度洗脱 6 h, 得到 9 个流分 (Fr. 3-1~Fr. 3-9), Fr. 3-8 析出化合物 **7** (88.6

mg); Fr. 3-9 析出化合物 **8** (15.6 mg)。Fr. 4 经硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇(100:0~0:100)梯度洗脱, 得到14个流分(Fr. 4-1~Fr. 4-14), Fr. 4-12 经制备HPLC分离, 以15%~45%乙腈梯度洗脱40 min, 得化合物**9** (22.6 mg,  $t_R$ =11.5 min)、**10** (17.2 mg,  $t_R$ =15.7 min)、**11** (13.4 mg,  $t_R$ =33.4 min)。Fr. 5 经硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇(98:2~0:100)梯度洗脱, 得到5个流分(Fr. 5-1~Fr. 5-5), Fr. 5-4 经制备HPLC纯化, 以10%~55%乙腈梯度洗脱45 min, 得化合物**12** (8.6 mg,  $t_R$ =21.4 min)、**13** (17.9 mg,  $t_R$ =39.5 min)。水相浸膏(300 g)溶于甲醇, 部分浓缩后得提取物120 g, 经中压ODS柱分离, 以甲醇-水(0:100~100:0)梯度洗脱24 h, 得到20个流分(Fr. 1~Fr. 20)。Fr. 5 (825.6 mg)经制备HPLC纯化, 以15%~35%乙腈梯度洗脱40 min, 得化合物**14** (25.7 mg,  $t_R$ =18.4 min)、**15** (35.9 mg,  $t_R$ =32.3 min)。Fr. 7 (1.5 g)经制备HPLC纯化, 以10%~35%乙腈梯度洗脱40 min, 得化合物**17** (43.6 mg,  $t_R$ =18.5 min)、**18** (17.8 mg,  $t_R$ =35.4 min)。Fr. 15 (2.3 g)经制备HPLC纯化, 以38%乙腈洗脱30 min, 得化合物**19** (57.9 mg,  $t_R$ =12.8 min)、**20** (77.3 mg,  $t_R$ =22.5 min)。制备HPLC体积流量均为20 mL/min; 若无特殊说明, 检测波长均为254 nm。

### 3 结构鉴定

**化合物1:** 白色针状结晶(MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 481.3 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.80 (1H, d,  $J$ =2.6 Hz, H-7), 3.94 (1H, q,  $J$ =3.0 Hz, H-3), 3.83 (1H, dt,  $J$ =12.0, 4.5, 3.2 Hz, H-2), 3.14 (1H, ddd,  $J$ =11.2, 7.1, 2.6 Hz, H-9), 2.41 (1H, dd,  $J$ =13.2, 4.4 Hz, H-17), 2.38 (1H, dd,  $J$ =13.2, 4.8 Hz, H-5), 2.13 (1H, td,  $J$ =13.0, 13.0, 4.8 Hz, H-12a), 1.20 (3H, s, H-27), 1.19 (3H, s, H-26), 1.18 (3H, s, H-21), 0.96 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.9 (C-4), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.2 (C-7), 160.8 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 49.0 (C-13), 85.2 (C-14), 31.8 (C-15), 21.6 (C-16), 50.5 (C-17), 18.1 (C-18), 24.5 (C-19), 77.9 (C-20), 21.1 (C-21), 78.4 (C-22),

27.4 (C-23), 42.4 (C-24), 71.3 (C-25), 29.0 (C-26), 29.8 (C-27)。该化合物数据与文献[7]报道基本一致, 故鉴定为蜕皮甾酮。

**化合物2:** 白色针状结晶(MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 519.3 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.93 (1H, s, H-28), 5.82 (1H, d,  $J$ =2.5 Hz, H-7), 3.95 (1H, q,  $J$ =3.0 Hz, H-3), 3.83 (1H, dt,  $J$ =12.0, 4.4, 3.9 Hz, H-2), 3.71 (1H, d,  $J$ =10.5 Hz, H-22), 3.14 (1H, ddd,  $J$ =11.7, 7.0, 2.7 Hz, H-9), 2.58 (1H, dd,  $J$ =10.5, 6.4 Hz, H-23a), 2.38 (1H, dd,  $J$ =13.2, 4.4 Hz, H-5), 2.36 (1H, dd,  $J$ =13.3, 4.4 Hz, H-17), 2.28 (1H, dd,  $J$ =10.5, 6.4 Hz, H-23b), 2.15 (1H, td,  $J$ =13.3, 8.2, 4.8 Hz, H-12a), 1.83 (1H, dd,  $J$ =13.6, 4.4 Hz, H-1a), 1.47 (3H, s, H-26), 1.47 (3H, s, H-27), 1.44 (1H, dd,  $J$ =4.4, 3.9 Hz, H-1b), 1.27 (3H, s, H-21), 0.97 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 37.3 (C-1), 68.7 (C-2), 68.4 (C-3), 32.8 (C-4), 51.7 (C-5), 206.4 (C-6), 122.3 (C-7), 167.5 (C-8), 35.0 (C-9), 39.2 (C-10), 21.5 (C-11), 32.4 (C-12), 48.6 (C-13), 85.3 (C-14), 31.8 (C-15), 21.6 (C-16), 50.4 (C-17), 18.0 (C-18), 24.4 (C-19), 77.4 (C-20), 21.1 (C-21), 75.5 (C-22), 30.6 (C-23), 174.9 (C-24), 89.7 (C-25), 25.0 (C-26), 24.8 (C-27), 115.4 (C-28), 178.8 (C-29)。该化合物数据与文献[8]报道基本一致, 故鉴定为carthamosterone。

**化合物3:** 淡黄色针状结晶(MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 481.3 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.80 (1H, dd,  $J$ =2.7, 0.9 Hz, H-7), 4.10 (1H, ddd,  $J$ =10.8, 9.0, 6.1 Hz, H-11), 4.01 (1H, dt,  $J$ =11.8, 4.2, 3.7 Hz, H-2), 3.96 (1H, q,  $J$ =3.0 Hz, H-3), 3.22 (1H, dd,  $J$ =10.5, 1.9 Hz, H-22), 3.15 (1H, dd,  $J$ =9.0, 2.7 Hz, H-9), 2.58 (1H, dd,  $J$ =12.9, 4.2 Hz, H-1a), 2.41 (1H, dd,  $J$ =9.6, 8.0 Hz, H-17), 2.33 (1H, dd,  $J$ =13.2, 4.0 Hz, H-5), 2.21 (1H, dd,  $J$ =12.3, 10.6 Hz, H-12a), 2.15 (1H, dd,  $J$ =12.3, 6.1 Hz, H-12b), 1.38 (1H, dd,  $J$ =12.9, 11.8 Hz, H-1b), 1.19 (3H, s, H-21), 1.05 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d,

$J=6.0$  Hz, H-27), 0.91 (3H, d,  $J=6.0$  Hz, H-26), 0.87 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 39.0 (C-1), 68.9 (C-2), 68.5 (C-3), 33.2 (C-4), 52.7 (C-5), 206.7 (C-6), 122.7 (C-7), 165.7 (C-8), 42.9 (C-9), 39.9 (C-10), 69.5 (C-11), 43.7 (C-12), 48.5 (C-13), 84.9 (C-14), 31.8 (C-15), 21.5 (C-16), 50.2 (C-17), 18.9 (C-18), 24.7 (C-19), 77.8 (C-20), 21.0 (C-21), 77.9 (C-22), 30.4 (C-23), 37.6 (C-24), 29.2 (C-25), 22.8 (C-26), 23.5 (C-27)。该化合物数据与文献[7]报道基本一致, 故鉴定为筋骨草甾酮C。

**化合物4:**白色针状结晶(MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 481.3 [M + H]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.81 (1H, d,  $J=2.6$  Hz, H-7), 3.95 (1H, q,  $J=3.0$  Hz, H-3), 3.84 (1H, dt,  $J=12.0, 4.7, 3.8$  Hz, H-2), 3.46 (1H, dd,  $J=10.7, 5.5$  Hz, H-26a), 3.33 (1H, dd,  $J=10.3, 1.6$  Hz, H-22), 3.20 (1H, ddd,  $J=11.6, 7.3, 2.5$  Hz, H-9), 2.43 (1H, dd,  $J=13.1, 4.5$  Hz, H-5), 2.38 (1H, t,  $J=9.2$  Hz, H-17), 2.21~1.92 (2H, m, H-12), 1.79 (1H, dd,  $J=13.5, 4.7$  Hz, H-1b), 1.18 (3H, s, H-21), 0.97 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d,  $J=6.7$  Hz, H-27), 0.89 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.9 (C-4), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.2 (C-7), 167.9 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 50.0 (C-13), 85.3 (C-14), 31.8 (C-15), 21.5 (C-16), 50.5 (C-17), 18.1 (C-18), 24.4 (C-19), 77.8 (C-20), 21.0 (C-21), 78.2 (C-22), 30.2 (C-23), 32.1 (C-24), 37.1 (C-25), 68.2 (C-26), 17.5 (C-27)。该化合物数据与文献[9]报道基本一致, 故鉴定为25S-牛膝甾酮。

**化合物5:**淡黄色粒状结晶(MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 509.4 [M + H]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.81 (1H, d,  $J=2.6$  Hz, H-7), 3.94 (1H, q,  $J=3.0$  Hz, H-3), 3.84 (1H, dt,  $J=12.0, 4.6, 3.3$  Hz, H-2), 3.50 (1H, dd,  $J=11.1, 7.2$  Hz, H-26a), 3.46 (1H, dd,  $J=10.6, 2.0$  Hz, H-22), 3.40 (1H, dd,  $J=11.1, 6.8$  Hz, H-26b), 3.15 (1H, ddd,  $J=11.5, 7.1, 2.6$  Hz, H-9), 2.39 (1H, dd,  $J=13.0,$

4.4 Hz, H-5), 2.34 (1H, t,  $J=9.0$  Hz, H-17), 2.12 (1H, dd,  $J=9.8, 8.4$  Hz, H-12a), 1.79 (1H, dd,  $J=13.4, 4.6$  Hz, H-1a), 1.18 (3H, s, H-21), 0.97 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, t,  $J=7.4$  Hz, H-29), 0.89 (3H, s, H-18), 0.78 (3H, d,  $J=7.0$  Hz, H-27);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 37.3 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.8 (C-4), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.1 (C-7), 167.9 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 49.0 (C-13), 85.2 (C-14), 31.8 (C-15), 21.5 (C-16), 50.3 (C-17), 18.1 (C-18), 24.4 (C-19), 78.0 (C-20), 20.9 (C-21), 75.7 (C-22), 32.0 (C-23), 37.8 (C-24), 37.6 (C-25), 66.7 (C-26), 11.5 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29)。该化合物数据与文献[10]报道基本一致, 故鉴定为紫苋甾酮A。

**化合物6:**淡棕色颗粒状结晶(MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 497.1 [M + H]<sup>+</sup>。 $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.71 (1H, d,  $J=2.6$  Hz, H-7), 4.11 (1H, ddd,  $J=15.8, 10.0, 6.6$  Hz, H-11), 3.92 (1H, dt,  $J=11.3, 4.3$  Hz, H-2), 3.87 (1H, brd,  $J=2.1$  Hz, H-3), 3.32 (1H, d,  $J=10.5$  Hz, H-22), 3.15 (1H, dd,  $J=8.6, 1.7$  Hz, H-9), 2.58 (1H, dd,  $J=12.9, 5.0$  Hz, H-1a), 2.41 (1H, t,  $J=8.2$  Hz, H-17), 2.24 (1H, dd,  $J=13.0, 3.9$  Hz, H-5), 2.22 (1H, dt,  $J=12.0$  Hz, H-12a), 2.15 (1H, dd,  $J=12.0, 6.3$  Hz, H-12b), 1.80~1.60 (2H, m, H-24), 1.63~1.45 (2H, m, H-23), 1.38 (1H, dd,  $J=12.9, 12.9$  Hz, H-1b), 1.21 (3H, s, H-27), 1.19 (3H, s, H-26), 1.12 (3H, s, H-21), 0.96 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 39.0 (C-1), 68.9 (C-2), 68.5 (C-3), 33.2 (C-4), 52.7 (C-5), 206.7 (C-6), 122.7 (C-7), 165.8 (C-8), 42.8 (C-9), 39.9 (C-10), 69.5 (C-11), 43.7 (C-12), 48.5 (C-13), 84.8 (C-14), 31.8 (C-15), 21.5 (C-16), 50.3 (C-17), 18.9 (C-18), 24.7 (C-19), 77.8 (C-20), 21.0 (C-21), 78.3 (C-22), 27.3 (C-23), 42.3 (C-24), 71.3 (C-25), 29.0 (C-26), 29.8 (C-27)。该化合物数据与文献[11]报道基本一致, 故鉴定为土克甾酮。

**化合物7:** 淡黄色颗粒状结晶 (MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 479.2 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.79 (1H, d,  $J$  = 2.3 Hz, H-7), 3.96 (1H, brs, H-3), 3.84 (1H, dt,  $J$  = 11.8, 4.3, 3.7 Hz, H-2), 3.16 (1H, ddd,  $J$  = 11.4, 7.5, 2.7 Hz, H-9), 2.67 (1H, t,  $J$  = 9.2 Hz, H-17), 2.38 (1H, dd,  $J$  = 12.8, 4.3 Hz, H-5), 2.23 (1H, dt,  $J$  = 13.0, 13.0, 4.9 Hz, H-12a), 1.84 (1H, m, H-12b), 1.40 (3H, s, H-21), 1.20 (6H, s, H-26, 27), 0.96 (3H, s, H-19), 0.86 (3H, s, H-18);<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.7 (C-4), 51.8 (C-5), 206.4 (C-6), 122.2 (C-7), 167.6 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.7 (C-11), 32.5 (C-12), 49.0 (C-13), 85.2 (C-14), 31.8 (C-15), 21.5 (C-16), 51.6 (C-17), 17.9 (C-18), 24.4 (C-19), 82.0 (C-20), 25.4 (C-21), 217.3 (C-22), 32.9 (C-23), 38.2 (C-24), 70.7 (C-25), 29.2 (C-26), 29.2 (C-27)。该化合物数据与文献[8]报道基本一致, 故鉴定为22-酮基-20-羟基蜕皮甾酮。

**化合物8:** 褐色粉末状固体 (MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 479.2 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.81 (1H, d,  $J$  = 2.6 Hz, H-7), 4.07 (1H, ddd,  $J$  = 10.9, 9.0, 5.8 Hz, H-11), 4.01 (1H, dt,  $J$  = 11.9, 4.2, 3.8 Hz, H-2), 3.96 (1H, q,  $J$  = 3.0 Hz, H-3), 3.35 (1H, dd,  $J$  = 9.4, 8.1 Hz, H-17), 3.18 (1H, dd,  $J$  = 9.0, 2.7 Hz, H-9), 2.59 (1H, dd,  $J$  = 13.0, 4.2 Hz, H-1a), 2.34 (1H, dd,  $J$  = 13.2, 3.9 Hz, H-5), 2.40 (1H, t,  $J$  = 11.5 Hz, H-12a), 2.16 (3H, s, H-21), 2.08 (1H, dd,  $J$  = 11.5, 5.8 Hz, H-12b), 1.77 (1H, td,  $J$  = 14.1, 2.4 Hz, H-4a), 1.70 (1H, m, H-4b), 1.38 (1H, t,  $J$  = 12.4 Hz, H-1b), 1.05 (3H, s, H-19), 0.60 (3H, s, H-18);<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 39.2 (C-1), 69.1 (C-2), 68.6 (C-3), 33.4 (C-4), 53.0 (C-5), 206.6 (C-6), 123.2 (C-7), 164.4 (C-8), 43.1 (C-9), 40.0 (C-10), 69.4 (C-11), 42.2 (C-12), 48.6 (C-13), 84.8 (C-14), 32.2 (C-15), 22.3 (C-16), 60.0 (C-17), 18.4 (C-18), 24.7 (C-19), 212.3 (C-20), 31.6 (C-21)。该化合物数据与文献[12]报道基本一致, 故鉴定为11 $\alpha$ -hydroxypoststerone。

**化合物9:** 白色针状结晶 (MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 523.2 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.82 (1H, d,  $J$  = 2.6 Hz, H-7), 5.14 (1H, q,  $J$  = 3.0 Hz, H-3), 3.97 (1H, ddd,  $J$  = 12.1, 4.4, 3.9 Hz, H-2), 3.16 (1H, ddd,  $J$  = 11.7, 7.0, 2.6 Hz, H-9), 3.32 (1H, dd,  $J$  = 10.6, 1.0 Hz, H-22), 2.21 (1H, dd,  $J$  = 13.0, 4.4 Hz, H-5), 2.14 (1H, td,  $J$  = 13.0, 13.0, 4.9 Hz, H-12a), 2.11 (3H, s, H-29), 1.92 (1H, dd,  $J$  = 13.6, 4.4 Hz, H-1a), 1.89 (1H, m, H-12b), 1.43 (1H, dd,  $J$  = 13.6, 12.1 Hz, H-1b), 1.20 (3H, s, H-27), 1.19 (6H, s, H-21, 26), 0.99 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, s, H-18);<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 38.4 (C-1), 67.0 (C-2), 71.8 (C-3), 30.3 (C-4), 52.5 (C-5), 205.4 (C-6), 122.0 (C-7), 168.3 (C-8), 35.2 (C-9), 39.2 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 48.6 (C-13), 85.2 (C-14), 31.8 (C-15), 21.6 (C-16), 50.5 (C-17), 18.1 (C-18), 24.4 (C-19), 77.9 (C-20), 21.1 (C-21), 78.4 (C-22), 27.3 (C-23), 42.4 (C-24), 71.3 (C-25), 29.0 (C-26), 29.7 (C-27), 172.6 (C-28), 21.2 (C-29)。该化合物数据与文献[7]报道基本一致, 故鉴定为20-hydroxyecdysone-3-acetate。

**化合物10:** 淡棕色粉末状固体 (MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 537.2 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.11 (1H, s, H-2''), 7.04 (1H, s, H-2'), 6.87 (2H, m, H-5', 5''), 6.81 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-6''), 6.73 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-6'), 4.69 (1H, s, H-6), 4.58 (1H, s, H-2), 4.49 (1H, t,  $J$  = 8.6 Hz, H-1), 4.34 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-1''), 3.80 (1H, dd,  $J$  = 5.9, 3.3 Hz, H-4''), 3.68 (1H, dd,  $J$  = 11.9, 2.3 Hz, H-3'''), 3.52 (1H, dd,  $J$  = 11.9, 5.7 Hz, H-2'''), 3.40 (1H, m, H-6''), 3.15 (2H, m, H-4, 8);<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 99.3 (C-1), 90.1 (C-2), 71.3 (C-4), 60.4 (C-5), 86.9 (C-6), 74.9 (C-8), 128.7 (C-1'), 133.2 (C-1''), 114.2 (C-2'), 110.8 (C-2''), 147.4 (C-3'), 149.4 (C-3''), 147.6 (C-4'), 148.5 (C-4''), 116.4 (C-5'), 115.3 (C-5''), 122.5 (C-6'), 120.0 (C-6''), 100.2 (C-1''), 73.3 (C-2''), 78.1 (C-3''), 72.3 (C-4''), 78.4 (C-

5"'), 62.6 (C-6"'), 56.6 (OCH<sub>3</sub>), 56.7 (OCH<sub>3</sub>)。该化合物数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定为(+)-1-羟基松脂醇1-O- $\beta$ -D-葡萄糖。

**化合物11:**白色粉末状固体(MeOH),ESI-MS *m/z*: 479.2 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.81 (1H, d, *J* = 2.6 Hz, H-7), 4.72 (1H, m, H-27a), 4.58 (1H, m, H-27b), 3.95 (1H, q, *J* = 3.0 Hz, H-3), 3.84 (1H, dt, *J* = 11.8, 3.9, 3.5 Hz, H-2), 3.32 (1H, dd, *J* = 10.6, 1.6 Hz, H-22), 3.31 (1H, dd, *J* = 9.0, 2.8 Hz, H-9), 2.58 (1H, dd, *J* = 13.6, 2.3 Hz, H-1a), 2.39 (1H, t, *J* = 9.0 Hz, H-17), 1.43 (1H, dd, *J* = 13.6, 12.1 Hz, H-1b), 1.19 (3H, s, H-21), 0.96 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 39.6 (C-1), 68.6 (C-2), 68.3 (C-3), 32.8 (C-4), 52.4 (C-5), 207.0 (C-6), 122.4 (C-7), 165.7 (C-8), 42.6 (C-9), 38.6 (C-10), 69.2 (C-11), 43.3 (C-12), 48.2 (C-13), 84.7 (C-14), 31.4 (C-15), 21.1 (C-16), 49.9 (C-17), 18.6 (C-18), 24.3 (C-19), 76.8 (C-20), 20.6 (C-21), 77.8 (C-22), 30.4 (C-23), 35.8 (C-24), 146.6 (C-25), 110.6 (C-26), 22.5 (C-27)。该化合物数据与文献[8]报道基本一致,故鉴定为isovitexirone。

**化合物12:**淡黄色粒装结晶(H<sub>2</sub>O),ESI-MS *m/z*: 513.2 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : 5.80 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-7), 4.05 (1H, m, H-2), 3.92 (1H, brs, H-3), 3.92 (1H, brd, *J* = 7.1 Hz, H-9), 2.31 (1H, dd, *J* = 12.1, 3.9 Hz, H-5), 1.11 (3H, s, H-27), 1.05 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-21), 0.92 (3H, s, H-19), 0.68 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : 38.6 (C-1), 68.1 (C-2), 67.3 (C-3), 31.5 (C-4), 51.1 (C-5), 208.2 (C-6), 121.7 (C-7), 165.1 (C-8), 41.2 (C-9), 37.0 (C-10), 67.0 (C-11), 41.6 (C-12), 47.0 (C-13), 84.3 (C-14), 30.2 (C-15), 19.2 (C-16), 48.6 (C-17), 17.6 (C-18), 23.1 (C-19), 78.3 (C-20), 20.1 (C-21), 76.6 (C-22), 32.3 (C-23), 77.5 (C-24), 73.2 (C-25), 23.6 (C-26), 24.1 (C-27)。该化合物数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定为(24*R*)-11 $\alpha$ , 20,

## 24-三羟基蜕皮甾酮。

**化合物13:**白色粉末状固体(MeOH),ESI-MS *m/z*: 509.3 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.71 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-7), 3.85 (1H, q, *J* = 3.0 Hz, H-3), 3.74 (1H, dt, *J* = 11.9, 4.6, 3.7 Hz, H-2), 3.32 (1H, dd, *J* = 11.1, 1.8 Hz, H-22), 3.06 (1H, ddd, *J* = 10.9, 7.2, 2.5 Hz, H-9), 2.31 (1H, t, *J* = 8.8 Hz, H-17), 2.28 (1H, dd, *J* = 13.0, 4.6 Hz, H-5), 2.03 (1H, dt, *J* = 13.0, 4.6 Hz, H-12a), 1.79 (1H, dd, *J* = 12.7, 4.4 Hz, H-1a), 1.12 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-26), 1.01 (3H, s, H-21), 0.92 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, s, H-19), 0.80 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 37.4 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.9 (C-4), 51.8 (C-5), 206.5 (C-6), 122.1 (C-7), 168.1 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 48.6 (C-13), 85.2 (C-14), 31.8 (C-15), 21.6 (C-16), 50.4 (C-17), 18.1 (C-18), 24.4 (C-19), 78.0 (C-20), 21.1 (C-21), 77.2 (C-22), 33.1 (C-23), 50.3 (C-24), 74.2 (C-25), 26.1 (C-26), 29.1 (C-27), 25.6 (C-28), 14.4 (C-29)。该化合物数据与文献[8]报道基本一致,故鉴定为罗汉松甾酮C。

**化合物14:**淡棕色固体(H<sub>2</sub>O),ESI-MS *m/z*: 535.2 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : 5.84 (1H, s, H-28), 5.79 (1H, s, H-7), 3.91 (1H, q, *J* = 3.0 Hz, H-3), 3.35 (1H, m, H-9), 2.30 (1H, dd, *J* = 13.0, 3.8 Hz, H-5), 2.31 (1H, t, *J* = 8.8 Hz, H-17), 2.16 (1H, dd, *J* = 12.2, 4.9 Hz, H-1a), 2.20 (1H, dd, *J* = 10.7, 6.4 Hz, H-23a), 2.13 (1H, td, *J* = 12.3, 7.4, 4.9 Hz, H-12a), 1.35 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-26), 1.15 (3H, s, H-21), 0.91 (3H, s, H-19), 0.69 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : 38.4 (C-1), 69.4 (C-2), 68.4 (C-3), 32.8 (C-4), 52.5 (C-5), 209.4 (C-6), 123.1 (C-7), 166.3 (C-8), 42.6 (C-9), 39.9 (C-10), 68.7 (C-11), 43.0 (C-12), 48.4 (C-13), 85.7 (C-14), 31.6 (C-15), 21.4 (C-16), 50.0 (C-17), 18.9 (C-18), 24.5 (C-19), 75.0 (C-20), 20.6 (C-21), 78.5 (C-22), 30.6 (C-23), 179.9 (C-24),

91.7 (C-25), 24.9 (C-26), 24.9 (C-27), 114.8 (C-28), 177.1 (C-29)。该化合物数据与文献[15]报道基本一致,故鉴定为漏芦甾酮R1。

**化合物15:**棕色固体(MeOH),ESI-MS  $m/z$ : 479.2 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.74 (1H, d,  $J$ =2.6 Hz, H-7), 4.04 (1H, m, H-11), 3.95 (1H, dt,  $J$ =12.0, 4.7, 3.6 Hz, H-2), 3.90 (1H, q,  $J$ =3.0 Hz, H-3), 3.08 (1H, dd,  $J$ =8.9, 2.6 Hz, H-9), 2.31 (1H, dd,  $J$ =12.9, 4.3 Hz, H-5), 2.31 (1H, t,  $J$ =9.0 Hz, H-17), 1.17 (3H, s, H-21), 0.99 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-27), 0.84 (3H, s, H-26), 0.81 (3H, s, H-18);<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 39.2 (C-1), 68.7 (C-2), 69.0 (C-3), 33.4 (C-4), 52.9 (C-5), 206.8 (C-6), 122.9 (C-7), 165.8 (C-8), 43.0 (C-9), 40.0 (C-10), 69.6 (C-11), 43.8 (C-12), 48.6 (C-13), 85.0 (C-14), 32.0 (C-15), 21.7 (C-16), 50.3 (C-17), 19.5 (C-18), 24.8 (C-19), 77.8 (C-20), 21.0 (C-21), 77.6 (C-22), 35.9 (C-23), 77.5 (C-24), 34.2 (C-25), 17.1 (C-26), 19.0 (C-27)。该化合物数据与文献[15]报道基本一致,故鉴定为漏芦甾酮。

**化合物16:**淡黄色固体(MeOH),ESI-MS  $m/z$ : 389.2 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.78 (1H, d,  $J$ =2.1 Hz, H-2'), 6.69 (1H, d,  $J$ =8.0 Hz, H-5'), 6.59 (1H, dd,  $J$ =8.0, 1.9 Hz, H-6'), 6.31 (2H, s, H-2, 6), 4.09 (1H, dd,  $J$ =8.5, 7.1 Hz, H-9a), 3.87 (1H, dd,  $J$ =8.5, 9.1 Hz, H-9b), 3.72 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.71 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 2.69 (1H, m, H-8'), 2.60 (2H, m, H-7'), 2.50 (1H, m, H-8), 2.44 (2H, m, H-7);<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 133.8 (C-1), 105.8 (C-2), 147.8 (C-3), 128.7 (C-4), 147.3 (C-5), 105.8 (C-6), 37.3 (C-7), 40.8 (C-8), 70.6 (C-9), 128.8 (C-1'), 113.4 (C-2'), 147.3 (C-3'), 145.0 (C-4'), 115.2 (C-5'), 121.5 (C-6'), 33.6 (C-7'), 45.5 (C-8'), 178.4 (C-9'), 55.8 (3, 5-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (3'-OCH<sub>3</sub>)。该化合物数据与文献[16]报道基本一致,故鉴定为4-去甲基紫花络石苷。

**化合物17:**淡黄色固体(MeOH),ESI-MS  $m/z$ :

551.2 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.05 (1H, d,  $J$ =8.2 Hz, H-5'), 6.75 (1H, d,  $J$ =2.1 Hz, H-2'), 6.64 (1H, dd,  $J$ =8.3, 2.0 Hz, H-6'), 6.30 (2H, s, H-2, 6), 4.20 (1H, dd,  $J$ =8.5, 7.5 Hz, H-9a), 3.94 (1H, t,  $J$ =7.8 Hz, H-9b), 4.86 (1H, d,  $J$ =7.2 Hz, H-1''), 3.80 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.77 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 2.69 (1H, m, H-8'), 2.82 (2H, m, H-7'), 2.53 (1H, m, H-8), 2.48 (2H, m, H-7);<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 134.3 (C-1), 107.0 (C-2), 150.6 (C-3), 135.2 (C-4), 150.6 (C-5), 107.0 (C-6), 39.4 (C-7), 42.7 (C-8), 73.0 (C-9), 130.6 (C-1'), 114.9 (C-2'), 149.3 (C-3'), 146.9 (C-4'), 117.8 (C-5'), 123.0 (C-6'), 35.4 (C-7'), 47.6 (C-8'), 181.5 (C-9'), 102.9 (C-1''), 74.9 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.2 (C-5''), 62.5 (C-6''), 56.8 (3, 3', 5-OCH<sub>3</sub>), 56.7 (3'-OCH<sub>3</sub>)。该化合物数据与文献[17]报道基本一致,故鉴定为4-去甲基紫花络石苷,并且它此前仅在络石藤中被发现过。

**化合物18:**黄色固体(MeOH),ESI-MS  $m/z$ : 579.5 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.58 (1H, s, 5-OH), 7.80 (2H, d,  $J$ =8.7 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d,  $J$ =8.7 Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, d,  $J$ =2.0 Hz, H-8), 6.46 (1H, d,  $J$ =2.0 Hz, H-6), 5.55 (1H, d,  $J$ =1.8 Hz, H-1''), 5.30 (1H, d,  $J$ =1.8 Hz, H-1''), 1.13 (3H, d,  $J$ =6.0 Hz, H-6''), 0.81 (3H, d,  $J$ =6.0 Hz, H-6');<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 156.8 (C-2), 135.2 (C-3), 178.6 (C-4), 161.7 (C-5), 99.1 (C-6), 162.4 (C-7), 95.3 (C-8), 158.6 (C-9), 106.5 (C-10), 121.1 (C-1'), 131.4 (C-2'), 116.2 (C-3'), 160.9 (C-4'), 116.2 (C-5'), 131.4 (C-6'), 102.6 (C-1''), 70.9 (C-2''), 71.4 (C-3''), 72.3 (C-4''), 70.8 (C-5''), 18.6 (C-6''), 100.2 (C-1''), 70.8 (C-2''), 71.0 (C-3''), 71.8 (C-4''), 70.5 (C-5''), 18.2 (C-6'')。该化合物数据与文献[18]报道基本一致,故鉴定为山柰苷。

**化合物19:**白色固体(MeOH),ESI-MS  $m/z$ : 274.4 [M+K+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.95 (1H, d,  $J$ =3.6 Hz, H-4), 6.89 (1H, d,  $J$ =3.6 Hz, H-3'), 6.87 (1H, d,  $J$ =3.6 Hz,

H-3), 6.82 (1H, d,  $J$  = 3.6 Hz, H-4'), 4.76 (2H, s, H-6), 1.95 (3H, s, H-8');  $^{13}$ C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 134.3 (C-2), 121.3 (C-3), 130.2 (C-4), 144.4 (C-5), 65.7 (C-6), 136.2 (C-2'), 123.3 (C-3'), 130.2 (C-4'), 121.9 (C-5'), 69.2 (C-6'), 89.1 (C-7'), 1.4 (C-8')。该化合物数据与文献 [19] 报道基本一致, 故鉴定为牛蒡子醇 A。

**化合物 20:** 白色针状结晶 (MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 343.2 [M + H]<sup>+</sup>。 $^1$ H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.06 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2), 7.03 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5), 6.90 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 2.0 Hz, H-6), 6.50 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-7), 6.27 (1H, dt,  $J$  = 16.0, 5.3 Hz, H-8), 4.89 (1H, d,  $J$  = 7.3 Hz, H-1'), 4.20 (2H, dd,  $J$  = 1.5, 5.8 Hz, H-9), 3.79 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}$ C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 132.7 (C-1), 111.7 (C-2), 147.8 (C-3), 150.9 (C-4), 117.1 (C-5), 120.9 (C-6), 130.8 (C-7), 130.3 (C-8), 63.4 (C-9), 101.9 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.8 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.4 (C-6'), 57.5 (3-OCH<sub>3</sub>)。该化合物数据与文献 [20] 报道基本一致, 故鉴定为松柏苷。

#### 4 PTPs 抑制活性研究

在 96 孔板中加入 1  $\mu$ L 化合物溶液, 再加入 50  $\mu$ L 含酶的缓冲液 (pH = 6.0)、50  $\mu$ L 含 p-NPP (终浓度 2.5 mmol/L) 的缓冲液, 37 °C 培养 30 min 后终止酶反应, 测定 405 nm 波长处吸光度, 计算 IC<sub>50</sub> 值。

再分别测定化合物 1~20 对 7 种酶 (TCPTP、PTP1B、MEG2、CD45、SHP1、PTP sigma、LAR) 活性的抑制作用。结果显示, 化合物 1、2、5、13 对前 3 种酶表现出不同程度的抑制活性, 除化合物 2 对 MEG2 的作用弱于阳性药 AC484 外, 其他均与后者相当或更优, 如 13 对 TCPTP 优于阳性药; 化合物 1、2、13 对 PTP1B 的抑制活性均显著优于阳性药; 化合物 5 仅对 MEG2 表现出与阳性药相当的抑制活性, 具有良好的专属性, 见表 1。

#### 5 结论

本研究从祁州漏芦根 95% 乙醇提取物中分离并鉴定出 20 个化合物, 包括 16 个蜕皮甾酮类、3 个木脂素类、1 个黄酮类、1 个噻吩类、1 个苯丙

表 1 各化合物 IC<sub>50</sub> 值 (nmol/L,  $\bar{x} \pm s$ ,  $n=3$ )

Tab. 1 IC<sub>50</sub> values of various compounds (nmol/L,  $\bar{x} \pm s$ ,  $n=3$ )

化合物	TCPTP	PTP1B	MEG2
1	12.11±1.19	2.29±0.20 **	22.6±2.32
2	10.98±1.15	4.11±0.33 **	25.9±2.15 **
5	—	—	22.2±2.74
13	3.42±0.35 **	1.37±0.14 **	—
AC484	12.7±0.48	9.12±0.38	20.1±0.52

注: —表示无活性。与 AC484 比较, \*\*  $P < 0.01$ 。

素类, 其中化合物 2、4~5、7~8、10~12、16~20 为首次从祁州漏芦中分离得到。活性研究发现, 仅蜕皮甾酮类化合物 1、2、5、13 显示 PTPs 抑制活性, 说明该类化合物为主要有效成分; 化合物 5 仅对 MEG2 具有抑制活性, 呈现良好的选择性, 弥补了 PTPs 抑制剂选择性差的缺点。另外, MEG2 是癌症、代谢性疾病相关靶点, 因此化合物 5 具有开发成相关药物的潜力, 未来有必要对其作进一步机制研究。

#### 参考文献:

- [1] Skała E, Rijo P, Garcia C, et al. The essential oils of *Rhaponticum carthamoides* hairy roots and roots of soil-grown plants: chemical composition and antimicrobial, anti-inflammatory, and antioxidant activities [J]. *Oxid Med Cell Longev*, 2016; 8505384.
- [2] Kang D W, Dong H N, Xu L, et al. Study of alkaloids in the *Rhaponticum uniflorum* and its antioxidative effects [J]. *J Mol Sci*, 2015, 31: 229-232.
- [3] 王振飞, 李景权, 李颖, 等. 漏芦下调促癌小 RNA 表达抑制胃癌细胞恶性行为的研究 [J]. 中华中医药学刊, 2017, 35(12): 3078-3081.
- [4] Chen H, Wang C X, Qi M C, et al. Anti-tumor effect of *Rhaponticum uniflorum* ethyl acetate extract by regulation of peroxiredoxin1 and epithelial-to-mesenchymal transition in oral cancer [J]. *Front Pharmacol*, 2017, 8: 870.
- [5] Wuren T, Han S, Mei S T, et al. The effect of ethanol extracts of loulu flower on LPS-induced acute lung injury in mice [J]. *J Ethnopharmacol*, 2024, 334: 118515.
- [6] Lv X, Xie Z H, Wang H L, et al. *In vivo* and *in vitro* anti-inflammation of *Rhapontici Radix* extract on mastitis via TMEM59 and GPR161 [J]. *J Ethnopharmacol*, 2024, 333: 118462.
- [7] Buděšínský M, Vokáč K, Harmatha J, et al. Additional minor ecdysteroid components of *Leuzea carthamoides* [J]. *Steroids*, 2007, 73(5): 502-514.
- [8] Vokáč K, Buděšínský M, Harmatha J. Minor ecdysteroid components of *Leuzea carthamoides* [J]. *Collect Czech Chem*

- Commun, 2002, 67(1): 124-139.
- [9] Tan J W, Zhang M, Lin L D, et al. Phytoecdysteroids from the roots of *Achyranthes bidentata* Blume[J]. *Molecules*, 2012, 17: 3324-3332.
- [10] Hirayama Y, Okuzumi K, Masubuti H, et al. Stereochemical assignment of C-24 and C-25 of amarasterone A, a putative biosynthetic intermediate of cyasterone[J]. *J Org Chem*, 2014, 79(12): 5471-5477.
- [11] Zughdani M, Yusufoglu H S, Ekiz G, et al. Ecdysteroids from the underground parts of *Rhaponticum acaule* (L.) DC[J]. *Phytochemistry*, 2020, 180: 112530.
- [12] Hunyadi A, To' th G, Simon A, et al. Two new ecdysteroids from *Serratula wolffii*[J]. *J Nat Prod*, 2004, 67 (6): 1070-1072.
- [13] 祖先鹏, 张卫东, 韩竹箴, 等. 宽叶缬草水溶性化学成分研究[J]. 第二军医大学学报, 2014, 35(2): 161-170.
- [14] Suksamrarn A, Promrangsang N, Jintasirikul A. Highly oxygenated ecdysteroids from *Vitex canescens* root bark[J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(8): 921-924.
- [15] Li X Q, Wang J H, Wang S X, et al. A new phytoecdysone from the roots of *Rhaponticum uniflorum*[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2000, 2(3): 225-229.
- [16] 景玲, 于能江, 赵毅民, 等. 络石藤中微量化学成分的分离及结构鉴定[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(11): 1581-1585.
- [17] Liu X T, Wang Z X, Yang Y, et al. Active components with inhibitory activities on IFN- $\gamma$ /STAT1 and IL-6/STAT3 signaling pathways from *Caulis trachelospermi*[J]. *Molecules*, 2014, 19(8): 11560-11571.
- [18] 郑建宇, 纳智, 胡华斌. 海南山小橘枝叶的化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(6): 651-654.
- [19] Washino T, Yoshikura M, Obata S. New sulfur-containing acetylenic compounds from *Arctium lappa*[J]. *Agri Bio Chem*, 1986, 50(2): 263-269.
- [20] Han M H, Yang X W, Zhang M, et al. Phytochemical study of the rhizome of *Pinellia ternata* and quantification of phenylpropanoids in commercial pinellia tuber by RP-LC[J]. *Chromatographia*, 2006, 64(11-12): 647-653.

## 小米草化学成分及其抗光老化活性研究

边子妍, 郭浩楠, 李花花, 郑琦, 王涛, 韩立峰, 李楠, 张晗, 苗琳, 张鹏\*

(天津中医药大学中药现代化国家重点实验室, 中药方剂药理教育部重点实验室, 海河现代中药实验室, 天津 301617)

**摘要:** 目的 研究小米草化学成分及其抗光老化活性。方法 采用 D101 大孔吸附树脂、硅胶、Sephadex LH-20 及制备型 HPLC 进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。采用 CCK-8、LDH 试剂盒评估抗光老化活性。结果 从中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 (5-甲酰基-2-呋喃) 甲基二氢阿魏酸酯 (1)、十六烷-4-内酯 13-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、芹菜素 (3)、7R, 8R-4, 7, 9, 9'-四羟基-3, 3'-二甲氧基-8-O-4'-新木脂素 (4)、布卢门醇 A (5)、阿魏酸 (6)、3-苯基乳酸 (7)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸 (8)、环(脯氨酸-丙氨酸) (9)、5-羟甲基-2-呋喃甲醛 (10)。化合物 1~2 可显著提高 UVB 照射下 HaCaT 细胞活性, 抑制乳酸脱氢酶释放。结论 化合物 1~2 为新化合物, 3~10 为首次从该植物中分离得到。化合物 1~2 具有抗光老化活性。

**关键词:** 小米草; 化学成分; 分离鉴定; 抗光老化活性

**中图分类号:** R284.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1001-1528(2026)01-0114-08

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-1528.2026.01.017

收稿日期: 2025-06-23

基金项目: 国家重点研发计划 (2023YFC3504302)

作者简介: 边子妍 (2001—), 女, 硕士在读, 研究方向为天然药物化学。E-mail: akmdgz@163.com

\* 通信作者: 张鹏 (1979—), 女, 博士, 副研究员, 研究方向为中药化学与分析。E-mail: zhangpeng@tjutcm.edu.cn