

• 化学成分 •

黄花败酱草的化学成分研究

郑昌杰¹, 崔文燕², 王润玲¹, 晁亮², 全帅^{2,3}, 吕开源², 刘岱琳^{2*}

1. 天津医科大学药学院, 天津 300000

2. 中国人民武装警察部队后勤学院, 天津 300162

3. 天津现代创新中药科技有限公司, 天津 300384

摘要: 目的 研究黄花败酱草 *Patrina scabiosaefolia* 的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱及制备型 HPLC 等色谱技术进行分离纯化, 并根据理化数据和波谱学技术鉴定化合物的结构。结果 从黄花败酱草的乙醇提取物中共分离得到 18 个化合物, 其结构分别鉴定为 6-甲氧基-7-(1'-二十碳酰氧基-3'-羟基-2'-丙氧基) 香豆素(1)、齐墩果酸(2)、熊果酸(3)、棕榈酸(4)、月桂酸(5)、 α -生育醌(6)、山楂酸(7)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛(8)、2,6-二甲氧基苯醌(9)、3 β -乙酰氧基-12-烯-28-熊果酸(10)、 α -生育螺环 B(11)、22E-3 β -羟基-5 α ,6 α -环氧麦角甾-22-烯-7-酮(12)、2 α -羟基熊果酸(13)、亚油酸(14)、 β -谷甾醇棕榈酸酯(15)、3-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯)-1-丙酮(16)、橄榄树脂素(17)、常春藤皂苷元(18)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为黄花败酱内酯。化合物 6、8、9、11、12、16、17 为首次从败酱属植物中分离得到。

关键词: 败酱属; 黄花败酱草; 黄花败酱内酯; α -生育醌; 2,6-二甲氧基苯醌; 橄榄树脂素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2019)08-1890-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.08.017

Chemical constituents of *Patrina scabiosaefolia*ZHENG Chang-jie¹, CUI Wen-yan², WANG Run-ling¹, CHAO Liang², QUAN Shuai^{2,3}, LV Kai-yuan², LIU Dai-lin²

1. Tianjin Medical University, Tianjin 300000, China

2. Logistics University of People's Armed Police Force, Tianjin 300162, China

3. Tianjin Modern Innovative TCM technology Co., Ltd., Tianjin 300384, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of the herbs of *Patrina scabiosaefolia*. **Methods** Many column chromatographies such as silica gel, Sephadex LH-20, ODS column chromatography and preparative high-performance liquid chromatography were used to separate and purify the chemical constituents of *P. scabiosaefolia*. The structures of these compounds were identified by physical-chemical data and spectroscopic techniques. **Results** Eighteen compounds were isolated and purified from the ethanol extract of *P. scabiosaefolia*, and their structures were identified as follows: 6-methoxy-7-(1'-henicosacyloxy-3'-hydroxy-2'-propoxy) coumarin (1), oleanolic acid (2), ursolic acid (3), palmitic acid (4), dodecanoic acid (5), α -tocopherolquinone (6), maslinic acid (7), 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (8), 2,6-dimethoxy benzoquinone (9), 3 β -acetyloxy-12-en-28-ursolic acid (10), α -tocospino B (11), 22E-3 β -hydroxy-5 α ,6 α -epoxyergosta-22-en-7-one (12), 2 α -hydroxy ursolic acid (13), linoleic acid (14), β -sitosterol palmitate (15), 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-1-propanone (16), burselignan (17), and hederagenin (18). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named scabiosaelactone and compounds 6, 8, 9, 11, 12, 16, and 17 are isolated from the genus *Patrina* for the first time.

Key words: *Patrina* Juss.; *Patrina scabiosaefolia* Fisch. ex Trev.; scabiosaelactone; α -tocopherolquinone; 2,6-dimethoxy benzoquinone; burselignan

黄花败酱草系败酱科 (Valerianaceae) 败酱属
Patrina Juss. 植物黄花败酱草 *Patrina scabiosaefolia*

Fisch. ex Trev. 的全草, 全草入药, 始载于《神农本草经》, 为我国传统中药, 在我国分布较广, 其性微

收稿日期: 2019-02-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81673693); 现代中药创新中心创新能力建设项目

作者简介: 郑昌杰 (1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然产物活性成分研究。Tel: 13820471928

*通信作者 刘岱琳, 女, 教授, 研究方向为天然产物活性成分研究。Tel: 13821660597

寒, 味苦、辛, 归肺、大肠、肝经, 具有清热解毒、消肿排脓、活血祛瘀的功效。研究报道显示黄花败酱草的主要成分为三萜类、环烯醚萜类、香豆素和黄酮类化合物等^[1-2]。现代药理研究表明其具有抗肿瘤、抗菌、抗病毒、镇静、利尿^[1-2]等多种生物活性和药理作用。自古黄花败酱草就有治疗肠痈的报道^[3], 本课题组前期研究也发现其具有促进肠动力的作用, 且明确其主要活性部位为二氯甲烷层提取物^[4], 但黄花败酱草促进肠动力的活性成分研究报道并不多。因此本实验在文献报道和前期工作基础上, 深入研究黄花败酱草二氯甲烷层的化学成分, 以期发现一些新型化合物, 为阐明黄花败酱草促进肠动力作用的物质基础奠定实验基础。

本课题组利用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 和制备型 HPLC 等多种柱色谱方法对黄花败酱草的活性部位二氯甲烷层化学成分^[4]进行了系统研究, 分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 6-甲氧基-7-(1'-二十 一 碳 酰 氧 基 -3'-羟 基 -2'-丙 氧 基) 香 豆 素 [6-methoxy-7-(1'-henicosacyloxy-3'-hydroxy-2'-propoxy) coumarin, **1**]、齐墩果酸 (oleanolic acid, **2**)、熊果酸 (ursolic acid, **3**)、棕榈酸 (palmitic acid, **4**)、月桂酸 (dodecanoic acid, **5**)、 α -生育醌 (α -tocopherolquinone, **6**)、山植酸 (maslinic acid, **7**)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, **8**)、2,6-二甲氧基苯醌 (2,6-dimethoxybenzoquinone, **9**)、3 β -乙酰氧基-12-烯-28-熊果酸 (3 β -acetyloxy-12-en-28-ursolic acid, **10**)、 α -生育螺环 B (α -tocospiro B, **11**)、22E-3 β -羟基-5 α ,6 α -环氧麦角甾-22-烯-7-酮 (22E-3 β -hydroxy-5 α ,6 α -epoxyergosta-22-en-7-one, **12**)、2 α -羟基熊果酸 (2 α -hydroxy ursolic acid, **13**)、亚油酸 (linoleic acid, **14**)、 β -谷甾醇棕榈酸酯 (β -sitosterol palmitate, **15**)、3-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯)-1-丙酮 [3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-1-propanone, **16**]、橄榄树脂素 (burselignan, **17**)、常春藤皂苷元 (hederagenin, **18**)。其中化合物 **1** 是新化合物, 命名为黄花败酱内酯; 化合物 **6**、**8**、**9**、**11**、**12**、**16**、**17** 为首次从该属植物中分离得到。

1 材料与仪器

黄花败酱草于 2015 年 9 月采自辽宁省丹东市凤城通远堡镇大黑山村, 经辽宁省药品检验所王维宁研究员鉴定为败酱科败酱属植物黄花败酱草 *Patrinia scabiosaeifolia* Fisch. ex Trev. 的全草, 其标

本 (20150923-214) 保存于武警后勤学院天然产物活性成分研究室。

分析型高效液相色谱仪 (SHIMADZU-HPLC 泵 A 和 B 型号 LC-20AT, 检测器型号 SPD-M20A)、LC-6AD 制备型高效液相色谱仪 (配 SPD-20A 紫外-可见检测器, PHPLC), 日本岛津公司; Phenomenex Luna C₁₈ 柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m, 美国菲罗门公司); BUCHIR-124 型旋转蒸发仪 (瑞士 Buchi 公司); ZF-20A 暗箱四用紫外分析仪 (上海越众仪器设备有限公司); BrukerDRX-400 核磁共振波谱仪 400 MHz (德国布鲁克公司); VARIAN INOVA 核磁共振波谱仪 600 MHz (美国瓦里安技术有限公司); GF₂₅₄、硅胶柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); ODS AA12s50 (日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia 公司); 除 HPLC 试剂为色谱纯外, 甲醇、石油醚、环己烷、二氯甲烷、醋酸乙酯等试剂均为分析纯。

2 提取与分离

称取干燥的黄花败酱全草 8.0 kg, 剪切成约 2 cm 的小段。用 12 倍量体积分数 75% 的乙醇水溶液回流提取 2 次, 每次 1.5 h, 滤过, 合并滤液, 减压浓缩至无醇味, 分散溶解于 10 L 蒸馏水中, 然后分别用等体积水饱和的二氯甲烷萃取 3 次, 合并萃取液减压浓缩至干, 得到二氯甲烷层萃取物 (35 g)。

取 30 g 二氯甲烷层萃取物进行硅胶拌样, 正相硅胶柱色谱分离 (45 cm $\times$ 7.5 cm), 用环己烷-醋酸乙酯梯度洗脱 (100:0 $\rightarrow$ 60:40), 共得到 15 个组分 (Fr. 1~15)。组分 Fr. 8 (2.3 g) 经 ODS 柱色谱用甲醇-水 (60:40 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱得到 Fr. 8-1~8-12 组分, 其中 Fr. 8-8 进而用 PHPLC 制备, 用 82% 甲醇-水作流动相分离纯化, 在保留时间 31.0、36.4、76.5 min 分别得到化合物 **2** (0.7 mg)、**3** (1.0 mg)、**10** (5.73 mg)。组分 Fr. 8-9 用 PHPLC 分离, 用 84% 甲醇-水洗脱, 在保留时间分别为 39.1、104.4 min 得到化合物 **4** (5.07 mg)、**11** (2.4 mg)。组分 Fr. 8-11 用同样的方法精制, 在保留时间分别为 59.1 min、124.6 min 得到化合物 **5** (3.13 mg) 和 **6** (12.34 mg)。

组分 Fr. 10 (1.60 g) 经 ODS 开放柱色谱, 80%~95% 甲醇-水洗脱得到 Fr. 10-1~10-4, 其中 Fr. 10-1 重结晶得到化合物 **1** (6.41 mg); 组分 Fr. 10-4 经 PHPLC 88% 甲醇-水精制, 在保留时间为 41.6 min 得到化合物 **15** (8 mg)。组分 Fr. 11 (1.97 g) 经 ODS

开放柱色谱甲醇-水 (60:40→100:0) 梯度洗脱, 共得到 10 个组分 (Fr. 11-1~11-10)。其中 Fr. 11-2 组分经 PHPLC 用 8% 乙腈-水制备在保留时间为 25.0 min 得到化合物 **9** (1.2 mg)。组分 Fr. 11-7 经硅胶柱色谱, 用 90% 环己烷-醋酸乙酯洗脱得到 Fr. 11-7-4, 进而用 PHPLC 纯化, 在保留时间为 24.4 min 得到化合物 **18** (7.06 mg)。用同样的方式精制 Fr. 11-10 在保留时间为 24.3 min 得到化合物 **12** (0.7 mg)。组分 Fr. 12 (2.24 g) 经 ODS 开放柱色谱, 用 70% 甲醇-水洗脱, 再经 PHPLC 74% 甲醇-水精制, 在保留时间分别为 47.6、54.6 min 得到化合物 **7** (20.0 mg) 和 **13** (1.0 mg)。组分 Fr. 13 (1.93 g) 经 ODS 开放柱色谱, 用 30% 甲醇-水洗脱去杂质, 进而经 PHPLC 30% 甲醇-水作流动相进行精制, 在保留时间分别为 27.6、34.6 min 得到化合物 **16** (1.8 mg) 和 **17** (6 mg)。组分 Fr. 15 (2.72 g) 经 ODS 开放柱色谱, 用甲醇-水 (10:90→100:0) 洗脱, 共得到 7 个组分 (Fr. 15-1~15-7), Fr. 15-1 组分经 PHPLC 用 20% 甲醇-水制备, 在保留时间为 20 min 得到化合物 **8** (3.61 mg)。组分 Fr. 15-6 经硅胶柱色谱分离, 用 89% 环己烷-醋酸乙酯洗脱得到 Fr. 15-6-5, 经 PHPLC 用 88% 甲醇-水制备在保留时间为 16.0 min 得到化合物 **14** (17.53 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末。难溶于水, 易溶于乙醚和三氯甲烷等有机溶剂, 在紫外光照射下呈现蓝紫色的荧光。ESI-MS m/z : 573 $[M-H]^-$, HR-ESI-MS m/z : 573.374 2 $[M-H]^-$, 计算值为 573.378 5, 提示化合物相对分子质量为 574, 结合 ^{13}C - 和 1H -NMR 谱确定分子式为 $C_{34}H_{54}O_7$, 不饱和度为 8。化合物的 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和 DEPT135 数据 (表 1) 显示了 34 个碳信号和 54 个氢信号。 1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) 在低场区显示了 2 个烯质子信号 δ 7.68 (1H, d, $J=8.0$ Hz), 6.30 (1H, d, $J=8.0$ Hz) 和 2 个芳质子信号 δ 7.10 (1H, s), 7.03 (1H, s), 其中芳香质子信号落在烯质子信号中间, 这是典型的香豆素类化合物的氢谱特征, 且根据芳香质子信号为单峰确定化合物为 6,7 位取代香豆素母核; 此外还有 3 个连氧碳上的氢质子信号 δ 4.70 (2H, m), 4.43 (1H, m), 4.11 (2H, t, $J=4.0$ Hz) 和 1 个甲氧基质子信号 δ 3.75 (3H, s), 以及高场区观察到连接在脂链上的亚甲基质子信号: δ 2.35 (2H, t, $J=4.0$ Hz), 1.63 (2H, overlapped), 1.21~1.29 (34H,

overlapped) 和 1 个烷基链末端甲基信号 δ 0.85 (3H, t, $J=4.0$ Hz), 因此推测该化合物是连有脂肪链的香豆素类化合物。 ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 结合 DEPT135 谱分析, 可以确定低场区有 1 个酯羰基碳信号 δ 174.0 和 9 个香豆素母核上的碳信号 δ 161.5, 153.6, 151.5, 146.7, 143.9, 112.5, 111.5, 109.5, 104.1, 其中 δ 161.5 是香豆素母核中的羰基碳信号; 高场区有 1 个连氧的次甲基碳信号 (δ 70.9), 2 个连氧的亚甲基碳信号 (δ 66.7, 64.2) 和 1 个甲氧基碳信号 δ 56.2 以及 21 个脂肪链的饱和碳信号。上述信号与文献报道的化合物 **2** [6-hydroxy-7-(7'-hydroxy-3',7'-dimethylocta-2',5'-dien)-oxycoumarin] 较为相似^[5], 只是本化合物有更长的脂肪链引入。通过 1H - 1H COSY、HSQC 和 HMBC 的相关信号分析可以确定化合物中存在 1 个二十一碳酰氧基的侧链结构。HSQC 谱中显示 δ 4.43 (1H, m) 是连接在连氧次甲基碳信号 (δ 70.9) 上的氢信号, 在 HMBC 谱, 其分别与香豆素母核中的 C-7 (δ 153.6), C-6 (δ 146.7) 和 C-8 (δ 104.1) 相关, 此外还分别与连氧亚甲基碳信号 (δ 66.7, 64.2) 相关; 甲氧基氢信号 δ 3.75 (3H, s) 与香豆素母核的 C-6 (δ 146.7) 存在 HMBC 相关, 说明香豆素 C-6 位连有甲氧基, C-7 位与连氧次甲基碳信号 (δ 70.9) 相连。连氧亚甲基碳信号 (δ 66.7) 上的氢信号 δ 4.64 可以观察到分别与 δ 70.9, 64.2 以及酯羰基碳信号 δ 174.0 碳信号存在 HMBC 相关, 连接在 δ 64.2 上的氢信号 δ 4.11 可以观察到与 δ 70.9, 66.7 存在远程相关, 因此可以确定结构中存在 1 个丙三醇的基团, 其中一端 δ 66.2 与二十一碳酰氧基的侧链形成酯键, 而中间的 δ 70.9 则与香豆素母核相连。综合以上信息, 鉴定化合物 **1** 的结构如图 1 所示, 命名为 6-甲氧基-7-(1'-二十一碳酰氧基-3'-羟基-2'-丙氧基) 香豆素, 主要的 HMBC 相关信息见图 2。该化合物通过从 Scifinder 和 Reaxys 数据库查询未见相关报道, 鉴定化合物 **1** 为新化合物。其核磁数据归属见表 1。

化合物 **2**: 针状结晶 (甲醇), Lieberman-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 455 $[M-H]^-$, 提示化合物相对分子质量 456, 结合 ^{13}C - 和 1H -NMR 谱确定分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$, 不饱和度为 7。 1H -NMR (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.91 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-25), 1.05 (6H, s, H-24, 26), 1.27 (3H, s, H-27), 1.30 (3H, s, H-23), 3.46 (1H, dd, $J=10.9, 5.2$ Hz, H-3), 5.52 (1H, brs, H-12), 2.15 (1H, dd, $J=3.0$,

表 1 化合物 1 的 NMR 数据归属 (400/100 MHz, pyridine-*d*₅)

Table 1 NMR data (400/100 MHz, pyridine-*d*₅) of compound 1

碳位	δ_C	δ_H	HMBC (H→C)
2	161.5	—	
3	112.5	6.30 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	C-2, 10
4	143.9	7.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	C-5, 9, 2
5	109.5	7.03 (1H, s)	C-7, 9, 6, 4
6	146.7	—	
6-OCH ₃	56.2	3.75 (3H, s)	C-6
7	153.6	—	
8	104.1	7.10 (1H, s)	C-7, 9, 6, 10
9	151.5	—	
10	111.5	—	
1'	66.7	4.64 (2H, m)	C-1''
2'	70.9	4.43 (1H, m)	C-1', 6, 7, 8
3'	64.2	4.11 (2H, t, $J = 4.0$ Hz)	C-1'
1''	174.0	—	
2''	34.4	2.35 (2H, t, $J = 4.0$ Hz)	C-1'', 19''
3''	25.3	1.25 (2H, overlapped)	
4''~18''	29.3~29.9	1.25 (32H, overlapped)	
19''	32.1	1.63 (2H, m)	
20''	22.9	1.25 (2H, overlapped)	
21''	14.2	0.85 (3H, t, $J = 4.0$ Hz)	C-20'', 19''

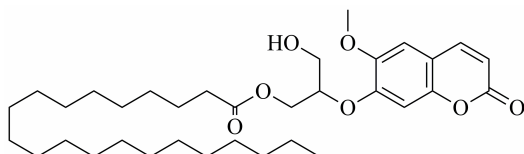


图 1 化合物 1 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of compound 1

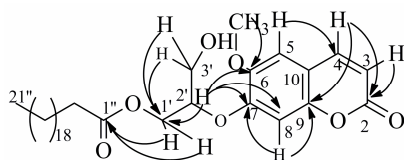


图 2 化合物 1 主要的 HMBC 相关信息

Fig. 2 Key HMBC correlations of compound 1

13.0 Hz, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 38.9 (C-1), 28.1 (C-2), 77.8 (C-3), 39.0 (C-4), 55.7 (C-5), 18.6 (C-6), 33.0 (C-7), 39.6 (C-8), 48.2 (C-9), 37.4 (C-10), 23.7 (C-11), 122.4 (C-12), 144.6 (C-13), 42.0 (C-14), 28.0 (C-15), 23.7 (C-16), 46.5 (C-17), 41.8 (C-18), 46.2 (C-19), 31.0 (C-20), 34.0 (C-21),

32.2 (C-22), 28.6 (C-23), 16.5 (C-24), 15.4 (C-25), 17.4 (C-26), 26.2 (C-27), 179.9 (C-28), 33.2 (C-29), 23.8 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 2 为齐墩果酸。

化合物 3: 细毛样针状结晶 (乙醇), Lieberman-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 455 [M-H]⁻, 提示化合物相对分子质量 456, 结合 ¹³C- 和 ¹H-NMR 谱确定分子式为 C₃₀H₄₈O₃, 不饱和度为 7。¹H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 0.91 (3H, s, H-23), 0.97 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30), 1.02 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-29), 1.05 (3H, s, H-24), 1.25 (6H, s, H-25, 26), 1.27 (3H, s, H-27), 3.48 (1H, brs, H-3), 5.5 (1H, brs, H-12), 2.6 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 179.9 (C-28), 139.3 (C-13), 125.7 (C-12), 78.2 (C-3), 55.9 (C-18), 53.6 (C-5), 48.1 (C-9), 42.5 (C-14), 40.0 (C-8), 39.5 (C-20), 39.4 (C-19), 39.4 (C-4), 39.2 (C-22), 37.5 (C-1), 37.3 (C-10), 33.7 (C-17), 33.6 (C-7), 31.2 (C-21), 28.8 (C-23), 28.7 (C-15), 28.1 (C-2), 24.9 (C-16), 23.9

(C-27), 23.6 (C-11), 21.4 (C-30), 18.8 (C-6), 17.5 (C-29), 17.4 (C-26), 16.6 (C-25), 15.7 (C-24)。以上波谱数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为熊果酸。

化合物 **4**: 白色带珠光的磷片状物 (乙醇)。ESI-MS m/z : 255 $[M-H]^-$, 提示化合物相对分子质量 256, 结合 ^{13}C - 和 1H -NMR 谱确定分子式为 $C_{16}H_{32}O_2$, 不饱和度为 1。 1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.85 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-16), 2.50 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.80 (2H, m, H-3), 1.39 (2H, m, H-15), 1.25 (22H, m, H-4~14); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 176.7 (C-1), 34.8 (C-2), 25.6 (C-3), 29.5 (C-4), 29.5 (C-5), 29.7 (C-6), 29.9 (C-7), 29.9 (C-8), 29.9 (C-9), 29.9 (C-10), 29.8 (C-11), 29.8 (C-12), 29.6 (C-13), 32.0 (C-14), 22.8 (C-15), 14.2 (C-16)。以上波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为棕榈酸。

化合物 **5**: 无色针状晶体 (乙醇), mp 40~45 °C, Lieberman-Burchard 反应阴性, 10%硫酸-乙醇溶液 105 °C 显色后无明显颜色变化。ESI-MS m/z : 199 $[M-H]^-$, 提示化合物相对分子质量 200, 结合 ^{13}C - 和 1H -NMR 谱确定分子式为 $C_{12}H_{24}O_2$, 不饱和度为 1。 1H -NMR (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, 12-CH₃), 2.54 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, 2-CH₂), 1.27~1.29 (14H, m, H-4~10), 1.39~1.44 (2H, m, H-11), 1.83 (2H, m, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 176.5 (C-1), 35.4 (C-2), 26.1 (C-3), 30.1 (C-4), 30.2 (C-5), 30.4 (C-6), 30.4 (C-7), 30.4 (C-8), 30.3 (C-9), 32.6 (C-10), 23.4 (C-11), 14.7 (C-12)。以上波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为月桂酸。

化合物 **6**: 黄色油状液体, $[\alpha]_D^{25} +2.5^\circ$ (c 0.2, $CHCl_3$)。ESI-MS m/z : 445 $[M-H]^-$, 提示化合物相对分子质量 446, 结合 ^{13}C - 和 1H -NMR 谱确定分子式为 $C_{29}H_{50}O_3$, 不饱和度为 5。 1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.86 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 7'-CH₃), 0.89 (6H, d, $J = 6.5$ Hz, 15', 16'-CH₃), 0.94 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 11'-CH₃), 1.49 (3H, s, 3'-CH₃), 1.93 (6H, s, 2, 3-CH₃), 2.09 (3H, s, 5-CH₃), 2.83 (2H, t, $J = 8.4$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 187.7 (CO, C-4), 187.2 (CO, C-1), 144.4 (C-6), 140.5 (C-5), 140.4 (C-3), 140.2 (C-2), 12.0 (3-CH₃), 12.3 (2-CH₃), 12.4 (5-CH₃), 19.7 (7"-CH₃), 19.7 (11"-CH₃), 21.3 (C-5"), 21.4 (C-1"), 22.6 (15"-CH₃), 22.7 (15"-CH₃), 24.5

(C-9"), 24.8 (C-13"), 26.6 (3"-CH₃), 28.0 (C-15"), 32.8 (C-7"), 32.8 (C-11"), 37.3 (C-12"), 37.4 (C-10", 8"), 37.6 (C-6"), 39.4 (C-14"), 40.3 (C-2"), 42.3 (C-4"), 72.7 (C-3")。以上波谱数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 α -生育醌。

化合物 **7**: 淡黄色粉末, Lieberman-Burchard 反应阳性, 10%硫酸-乙醇溶液 105 °C 显色后由红色转变为蓝紫色。ESI-MS m/z : 471 $[M-H]^-$, 提示化合物相对分子质量 472, 结合 ^{13}C - 和 1H -NMR 谱确定分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$, 不饱和度为 7。 1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.95 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-30), 1.00 (3H, s, H-25), 1.02 (3H, s, H-24), 1.10 (3H, s, H-26), 1.26 (3H, s, H-27), 1.27 (3H, s, H-23), 4.08 (1H, m, H-2), 3.38 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-3), 5.46 (1H, brs, H-12), 3.30 (1H, dd, $J = 14.4, 4.4$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 47.7 (C-1), 68.5 (C-2), 83.8 (C-3), 39.8 (C-4), 55.9 (C-5), 18.8 (C-6), 33.2 (C-7), 48.1 (C-8), 48.1 (C-9), 38.5 (C-10), 23.7 (C-11), 122.3 (C-12), 144.9 (C-13), 42.0 (C-14), 28.2 (C-15), 23.9 (C-16), 46.4 (C-17), 42.2 (C-18), 46.6 (C-19), 30.9 (C-20), 34.2 (C-21), 33.2 (C-22), 29.3 (C-23), 16.8 (C-24), 17.4 (C-25), 17.6 (C-26), 26.1 (C-27), 180.8 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为山楂酸。

化合物 **8**: 淡黄色结晶粉末。ESI-MS m/z : 151 $[M-H]^-$, 提示化合物相对分子质量 152, 结合 ^{13}C - 和 1H -NMR 谱确定分子式为 $C_8H_8O_3$, 不饱和度为 5。 1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 3.72 (3H, s, 3-OCH₃), 10.0 (1H, s, 1-CHO), 7.24 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.54 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6), 7.56 (1H, s, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 127.0 (C-1), 110.8 (C-2), 116.4 (C-3), 154.7 (C-4), 149.1 (C-5), 129.6 (C-6), 190.6 (-CHO), 55.6 (3-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛。

化合物 **9**: 淡黄色结晶粉末。ESI-MS m/z : 471 $[M-H]^-$, 提示化合物相对分子质量 168, 结合 ^{13}C - 和 1H -NMR 谱确定分子式为 $C_8H_8O_4$, 不饱和度为 5。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.75 (6H, s, 2, 6-OCH₃), 5.97 (2H, s, H-3, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 176.1 (C-1), 157.3 (C-2), 107.1 (C-3), 187.2 (C-4), 107.1 (C-5), 157.3 (C-6), 56.5 (2,

6-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为 2,6-二甲氧基苯醌。

化合物 **10**: 无色片状晶体 (甲醇), Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 497 [M-H]⁻, 提示化合物相对分子质量 498, 结合 ¹³C- 和 ¹H-NMR 谱确定分子式为 C₃₂H₅₀O₄, 不饱和度为 8。¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 0.82 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, d, J = 5.9 Hz, H-30), 1.00 (3H, d, J = 7.8 Hz, H-29), 1.01 (3H, s, H-26), 1.22 (3H, s, H-27), 2.05 (3H, s, CH₃CO), 4.68 (1H, dd, J = 11.2, 4.8 Hz, H-3 α), 5.46 (1H, s, H-12), 2.63 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 38.3 (C-1), 23.8 (C-2), 80.7 (C-3), 37.8 (C-4), 55.5 (C-5), 18.4 (C-6), 33.3 (C-7), 39.9 (C-8), 47.8 (C-9), 37.4 (C-10), 23.5 (C-11), 125.4 (C-12), 139.3 (C-13), 42.4 (C-14), 28.1 (C-15), 24.9 (C-16), 48.0 (C-17), 53.5 (C-18), 39.4 (C-19), 39.5 (C-20), 31.0 (C-21), 37.0 (C-22), 28.6 (C-23), 15.5 (C-24), 16.9 (C-25), 17.3 (C-26), 23.8 (C-27), 181.0 (C-28), 17.4 (C-29), 21.3 (C-30), 21.0 (CH₃CO), 170.5 (CH₃CO)。以上波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 3 β -乙酰氧基-12-烯-28-熊果酸。

化合物 **11**: 淡黄色油状液体, 该化合物经过 GF₂₅₄ 硅胶薄层色谱板后, 喷以 5% H₂SO₄-EtOH 溶液显橙色。ESI-MS m/z : 461 [M-H]⁻, 提示化合物相对分子质量 462, 结合 ¹³C- 和 ¹H-NMR 谱确定分子式为 C₂₉H₅₀O₄, 不饱和度为 5。¹H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 0.88 (6H, d, J = 6.0 Hz, 21 α , 22-CH₃), 0.90 (3H, d, J = 6.6 Hz, 13 α -CH₃), 0.92 (3H, d, J = 4.8 Hz, 17 α -CH₃), 1.51 (3H, s, 9 α -CH₃), 1.83 (3H, s, 5 α -CH₃), 1.88 (3H, s, 6 α -CH₃), 2.22 (3H, s, 3 α -CH₃), 图谱中还能观察到烷基链上的亚甲基与次甲基信号 δ 1.43 ~ 1.37, 1.34 ~ 1.26, 1.15 ~ 1.11 (25H, m, 11 $\times$ -CH₂-, 3 $\times$ -CH-)。¹³C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 205.7 (C-1), 93.9 (C-2), 207.3 (C-3), 90.8 (C-4), 164.8 (C-5), 139.3 (C-6), 33.8 (C-7), 37.5 (C-8), 87.5 (C-9), 42.9 (C-10), 23.2 (C-11), 38.2 (C-12), 33.8 (C-13), 38.2 (C-14), 25.6 (C-15), 38.2 (C-16), 33.5 (C-17), 38.0 (C-18), 25.2 (C-19), 40.0 (C-20), 28.7 (C-21), 23.2 (C-22), 26.3 (C-3 α), 12.4 (C-5 α), 9.1 (C-6 α), 26.4 (C-9 α), 20.4 (C-13 α), 20.3 (C-17 α), 23.3 (C-21 α)。以上波谱数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 α -生育螺环 B。

化合物 **12**: 无色结晶 (甲醇), mp 283~288 °C, 香草醛-浓硫酸和 Liebermann-Burchard 反应均呈阳性, 10%硫酸-乙醇溶液 105 °C 显色后由红色转变为蓝紫色。ESI-MS m/z : 427 [M-H]⁻, 提示化合物相对分子质量 428, 结合 ¹³C- 和 ¹H-NMR 谱确定分子式为 C₂₈H₄₄O₃, 不饱和度为 7。¹H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 0.65 (3H, s, H-18), 0.88 (9H, dd, J = 6.7, 3.9 Hz, H-26~28), 0.96 (3H, d, J = 6.7 Hz, H-21), 1.04 (3H, s, H-19), 4.25 (1H, m, H-3), 3.33 (1H, s, H-6), 5.27 (1H, m, H-23), 5.24 (1H, m, H-22), 2.09 (2H, t, J = 11.5 Hz, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 33.8 (C-1), 32.5 (C-2), 69.1 (C-3), 40.2 (C-4), 68.7 (C-5), 63.7 (C-6), 207.6 (C-7), 47.4 (C-8), 44.1 (C-9), 35.9 (C-10), 26.2 (C-11), 40.2 (C-12), 44.4 (C-13), 52.7 (C-14), 21.8 (C-15), 29.4 (C-16), 55.6 (C-17), 12.8 (C-18), 15.9 (C-19), 40.9 (C-20), 21.8 (C-21), 136.2 (C-22), 132.6 (C-23), 43.6 (C-24), 33.9 (C-25), 20.6 (C-26), 20.3 (C-27), 18.3 (C-28)。以上波谱数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 22 E -3 β -羟基-5 α ,6 α -环氧麦角甾-22-烯-7-酮。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇), Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 471 [M-H]⁻, 提示化合物相对分子质量 472, 结合 ¹³C- 和 ¹H-NMR 谱确定分子式为 C₃₀H₄₈O₄, 不饱和度为 7。¹H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 0.96 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-30), 0.99 (3H, s, H-23), 1.00 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-29), 1.07 (3H, s, H-25), 1.10 (3H, s, H-24), 1.23 (3H, s, H-26), 1.30 (3H, s, H-29), 4.12 (1H, m, H-2), 3.42 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 5.48 (1H, s, H-12), 2.65 (1H, d, J = 11.4 Hz, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 48.4 (C-1), 69.1 (C-2), 84.3 (C-3), 40.3 (C-4), 56.4 (C-5), 19.3 (C-6), 34.0 (C-7), 40.5 (C-8), 48.5 (C-9), 38.9 (C-10), 24.2 (C-11), 126.0 (C-12), 139.8 (C-13), 43.0 (C-14), 29.1 (C-15), 25.4 (C-16), 48.6 (C-17), 54.0 (C-18), 39.9 (C-19), 39.8 (C-20), 31.5 (C-21), 37.9 (C-22), 29.8 (C-23), 17.4 (C-24), 17.9 (C-25), 18.0 (C-26), 24.4 (C-27), 180.5 (C-28), 18.2 (C-29), 21.9 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为 2 α -羟基熊果酸。

化合物 **14**: 黄色油状液体。ESI-MS m/z : 279 [M-H]⁻, 提示化合物相对分子质量 280, 结合 ¹³C- 和 ¹H-NMR 谱确定分子式为 C₁₈H₃₂O₂, 不饱和度为 3。¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 0.84 (3H, t, J =

6.8 Hz, 18-CH₃), 1.22~1.39, 1.76~1.80 (16H, m, -CH₂), 2.09 (4H, dd, $J = 12.8, 6.3$ Hz, 8, 14-CH₂), 2.51 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, 2-CH₂), 2.90 (2H, t, $J = 5.6$ Hz, 11-CH₂), 5.47 (4H, m, H-9, 10, 12, 13); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 176.0 (C-1), 34.8 (C-2), 25.9 (C-3), 29.3 (C-4), 29.5 (C-5), 29.5 (C-6), 29.8 (C-7), 27.4 (C-8), 130.3 (C-9), 128.3 (C-10), 25.6 (C-11), 128.3 (C-12), 130.3 (C-13), 27.4 (C-14), 29.8 (C-15), 31.6 (C-16), 22.7 (C-17), 14.1 (C-18)。以上波谱数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为亚油酸。

化合物 **15**: 无色片状结晶(三氯甲烷)。ESI-MS m/z : 651 [M-H]⁻, 提示化合物相对分子质量 652, 结合 ¹³C- 和 ¹H-NMR 谱确定分子式为 C₄₅H₈₀O₂, 不饱和度为 6。¹H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 0.69 (3H, s, H-18), 0.80 (3H, s, H-27), 0.83 (3H, m, H-29), 0.85 (3H, s, H-26), 0.88 (3H, m, H-16), 0.92 (3H, m, H-21), 1.02 (3H, s, H-19), 3.88 (1H, brs, H-3), 5.46 (1H, s, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 38.4 (C-1), 32.7 (C-2), 71.8 (C-3), 43.1 (C-4), 142.5 (C-5), 121.8 (C-6), 33.2 (C-7), 32.7 (C-8), 51.0 (C-9), 37.4 (C-10), 21.9 (C-11), 40.6 (C-12), 44.0 (C-13), 57.5 (C-14), 25.1 (C-15), 29.1 (C-16), 56.8 (C-17), 12.6 (C-18), 20.2 (C-19), 37.0 (C-20), 19.6 (C-21), 34.8 (C-22), 26.9 (C-23), 46.6 (C-24), 30.0 (C-25), 20.5 (C-26), 19.8 (C-27), 23.9 (C-28), 12.7 (C-29), 176.5 (C-1'), 35.4 (C-2'), 26.2 (C-3'), 30.2 (C-4'), 30.2 (C-5'), 30.3 (C-6'), 30.4 (C-7'), 30.5 (C-8'), 30.5 (C-9'), 30.5 (C-10'), 30.5 (C-11'), 30.5 (C-12'), 30.6 (C-13'), 32.8 (C-14'), 23.5 (C-15'), 14.8 (C-16')。以上波谱数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为 β -谷甾醇棕榈酸酯。

化合物 **16**: 淡黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 195 [M-H]⁻, 提示化合物相对分子质量为 196, 结合 ¹³C- 和 ¹H-NMR 谱确定分子式为 C₁₀H₁₂O₄, 不饱和度为 5。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.5 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'), 7.43 (1H, s, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 3.82 (3H, s, -OCH₃), 3.75 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-3), 3.05 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-2); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 197.2 (C-1), 40.9 (C-2), 57.3 (C-3), 128.8 (C-1'), 111.0 (C-2'), 147.6 (C-3'), 151.9 (C-4'), 114.9 (C-5'), 123.2 (C-6'), 55.6 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[20], 故鉴定

化合物 **16** 为 3-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯)-1-丙酮。

化合物 **17**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 359 [M-H]⁻, 提示化合物相对分子质量 360, 结合 ¹³C- 和 ¹H-NMR 谱确定分子式为 C₂₀H₂₄O₆, 不饱和度为 9。¹H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 7.23 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6), 7.13 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-5), 7.07 (1H, s, H-2), 6.90 (2H, s, H-2', 5'), 3.77 (3H, s, -OCH₃), 3.64 (3H, s, -OCH₃), 2.64 (1H, m, H-8), 2.55 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 135.3 (C-1), 115.2 (C-2), 147.9 (C-3), 146.4 (C-4), 115.8 (C-5), 123.9 (C-6), 46.3 (C-7), 44.7 (C-8), 63.0 (C-9), 127.6 (C-1'), 112.1 (C-2'), 147.4 (C-3'), 146.2 (C-4'), 117.6 (C-5'), 133.3 (C-6'), 33.0 (C-7'), 35.4 (C-8'), 64.9 (C-9'), 55.8 (3-OCH₃), 55.8 (3'-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **17** 为橄榄树脂素。

化合物 **18**: 无色无定形粉末。ESI-MS m/z : 469 [M-H]⁻, 提示化合物相对分子质量 470, 结合 ¹³C- 和 ¹H-NMR 谱确定分子式为 C₃₀H₄₆O₄, 不饱和度为 8。¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 0.93 (3H, s, H-25), 0.96 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, s, H-26), 1.06 (3H, s, H-30), 1.07 (3H, s, H-24), 1.22 (3H, s, H-27), 3.70 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-23 α), 4.06 (1H, d, $J = 12$ Hz, H-23 β), 5.53 (1H, t, $J = 3.2$ Hz, H-12), 3.34 (1H, dd, $J = 16.0, 4.0$ Hz, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 37.7 (C-1), 36.5 (C-2), 216.8 (C-3), 52.6 (C-4), 47.2 (C-5), 19.9 (C-6), 32.3 (C-7), 39.6 (C-8), 46.6 (C-9), 36.2 (C-10), 23.8 (C-11), 122.4 (C-12), 144.7 (C-13), 42.2 (C-14), 28.2 (C-15), 23.8 (C-16), 46.3 (C-17), 42.1 (C-18), 46.5 (C-19), 30.9 (C-20), 34.1 (C-21), 33.1 (C-22), 68.1 (C-23), 17.8 (C-24), 15.2 (C-25), 17.2 (C-26), 25.8 (C-27), 180.1 (C-28), 33.1 (C-29), 23.6 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **18** 为常春藤皂苷元。

参考文献

- [1] 崔文燕, 刘素香, 宋晓凯, 等. 黄花败酱草和白花败酱草的化学成分与药理作用研究进展 [J]. 药物评价研究, 2016, 39(3): 482-488.
- [2] 董岩, 祁伟. 黄花败酱超临界萃取物的化学成分及其抑菌活性研究 [J]. 中国药理学杂志, 2014, 49(9): 717-720.
- [3] 叶志雄, 苏俊芳, 黄旭东. 黄花败酱甲醇提取物对小鼠溃疡性结肠炎影响的药效学研究 [J]. 新中医, 2013, 45(9): 157-159.

- [4] 崔文燕, 刘素香, 赵艳敏, 等. 响应曲面法优化黄花败酱总皂苷提取工艺及体外促进肠平滑肌收缩活性 [J]. 中草药, 2016, 47(12): 2078-2083.
- [5] Torres R, Faini F, Monache F D, *et al.* Two new-geranyl coumarins from the resinous exudate of *Haplopappus multifolius* [J]. *Fitoterapia*, 2004, 75(1): 5-8.
- [6] Chowdhury M A, Ko H J, Lee H, *et al.* Oleanane triterpenoids from *Akebiae Caulis* exhibit inhibitory effects on A β 42 induced fibrillogenesis [J]. *Arch Pharm Res*, 2017, 40(3): 318-327.
- [7] 轧 霁, 张晓琦, 叶文才, 等. 广东桑种子的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2006, 37(4): 301-303.
- [8] 黄 麟, 许严伟, 匡岩巍, 等. 土壤放线菌 *Streptomyces* sp. 2215 代谢物的分离鉴定及抗肿瘤活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(2): 235-238.
- [9] Qi J, Shi R, Yu J, *et al.* Chemical constituents from leaves of *Camellia nitidissima* and their potential cytotoxicity on SGC7901 cells [J]. *Chin Herb Med*, 2016, 8(1): 80-84.
- [10] 石 媛, 周福军, 单 淇, 等. 黄杞叶脂溶性部分化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2017, 45(1): 32-35.
- [11] 亢文佳, 富艳彬, 李 达, 等. 荔枝草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(11): 1589-1592.
- [12] 郑友兰, 鲍建才, 刘 刚, 等. 西洋参根中 4-羟基-3-甲氧基-苯甲醛的分离鉴定 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(7): 497-499.
- [13] 邹 欢, 张 宝, 姚成芬, 等. 大风子的化学成分研究 [J]. 中药材, 2017, 40(3): 592-595.
- [14] 马凤爱, 吴德玲, 许凤清, 等. 中华猕猴桃果实化学成分的研究 [J]. 中成药, 2016, 38(3): 591-593.
- [15] 王 宁, 汤丽昌, 姚海萍, 等. 岭南山竹子叶化学成分研究 [J]. 广西植物, 2013, 33(5): 691-694.
- [16] 程锁明. 僵蚕化学成分的研究 [J]. 中草药, 2015, 46(24): 3630-3636.
- [17] 张 旭, 蒋 丹, 王 娟, 等. 茅莓根化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2016, 51(23): 1999-2004.
- [18] Fang M J, Fang H, Li W J, *et al.* A new diphenyl ether from *Phoma* sp. strain, SHZK-2 [J]. *Nat Prod Res*, 2012, 26(13): 1224-1228.
- [19] 刁鸿章, 陈文豪, 宋小平, 等. 鳄嘴花全草的化学成分研究 [J]. 中药材, 2017, 40(5): 1101-1104.
- [20] 覃彬华, 袁桥玉, 原文珂, 等. 红毛七化学成分的研究 [J]. 中药材, 2017, 40(9): 2081-2083.
- [21] 张茂婷, 杨 柳, 胡江苗, 等. 茜草地上部分木脂素类成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(23): 4856-4859.
- [22] Sun H, Wang Y, Zhang X Q, *et al.* Chemical constituents of *Pulsatilla dahurica* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(5): 764-765.