

连翘的化学成分研究

阎新佳¹, 温 静¹, 项 峥², 杨 波¹, 吴 健², 江 培¹, 崔琳琳¹, 赵 瑛^{1*}

1. 哈尔滨商业大学 药学部, 黑龙江 哈尔滨 150076

2. 哈尔滨商业大学 生命科学与环境科学研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150076

摘 要: 目的 对连翘 *Forsythia suspensa* 的化学成分进行研究。方法 通过大孔吸附树脂、Sephadex LH-20、反相 HPLC 等多种色谱进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从连翘的 50%乙醇提取物中分离得到了 13 个化合物, 分别鉴定为毛柳苷 (1)、连翘酯苷 E (2)、quinolacetic acid (3)、黄瑞烷酮 (4)、千里光内酯 (5)、cleroindicin C (6)、4-羟基-4-异丙基-1-环己烯甲酸 (7)、oleuropeic acid (8)、*rel*-(1*S*,2*S*,4*S*)-trihydroxy-*p*-menthane (9)、壬二酸 (10)、2-羟基-丁二酸-4-内酯 (11)、glochidioboside (12)、(+)-异落叶松脂醇-9-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (13)。结论 化合物 5~13 为从连翘属中首次分离得到。

关键词: 连翘; 千里光内酯; cleroindicin C; 4-羟基-4-异丙基-1-环己烯甲酸; oleuropeic acid; 2-羟基-丁二酸-4-内酯; glochidioboside
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)04-0644-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.04.005

Chemical constituents from fruits of *Forsythia suspense*

YAN Xin-jia¹, WEN Jing¹, XIANG Zheng², YANG Bo¹, WU Jian², JIANG Pei¹, CUI Lin-lin¹, ZHAO Ying¹

1. College of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China

2. Center of Research on Life Science and Environmental Science, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the fruits of *Forsythia suspensa*. **Methods** Compounds were isolated by a combination of various chromatographic techniques including column chromatography over macroporous resin, Sephadex LH-20, and reversed-phase HPLC. Their structures were elucidated by physiochemical property and spectral analysis. **Results** Thirteen compounds were isolated and identified as salidroside (1), forsythoside E (2), quinolacetic acid (3), renyolone (4), senecio lactone (5), cleroindicin C (6), 4-hydroxy-4-isopropylcyclohex-1-enecarboxylic acid (7), oleuropeic acid (8), *rel*-(1*S*,2*S*,4*S*)-trihydroxy-*p*-menthane (9), azelaic acid (10), 2-hydroxy-succinic acid 4-methylester (11), glochidioboside (12), and (+)-isolariciresino-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside (13). **Conclusion** Compounds 5—13 are isolated from genus *Forsythia* Vahl. for the first time.

Key words: *Forsythia Suspensa* (Thunb.) Vahl.; senecio lactone; cleroindicin C; 4-hydroxy-4-isopropylcyclohex-1-enecarboxylic acid; oleuropeic acid; 2-hydroxy-succinic acid 4-methylester; glochidioboside

连翘 *Forsythia suspensa* (Thunb.) Vahl 是我国的传统中药, 早在《本草图经》中就有记载, 其味苦, 性微寒, 归肺、心、小肠经, 具有清热解毒、消痈散结之功效, 常用于风热感冒、温病初起、温热入营、高热烦渴、热淋尿闭、痈疽、瘰疬、乳痈、丹毒和肿毒等症。连翘主要分布于我国山西、陕西、山东、安徽西部、河南等地^[1]。本课题组曾对连翘的化学成分进行过系统的研究, 从中得到了一系列结构新颖且具有药理活性的化合物^[2-5]。为进一步研

究其药效物质基础, 寻找新的药理活性的先导化合物, 本实验对连翘的 50%乙醇提取物经多种柱色谱分离纯化, 从中分离得到了 13 个单体化合物, 分别鉴定为毛柳苷 (salidroside, 1)、连翘酯苷 E (forsythoside E, 2)、quinolacetic acid (3)、黄瑞烷酮 (renyolone, 4)、千里光内酯 (senecio lactone, 5)、cleroindicin C (6)、4-羟基-4-异丙基-1-环己烯甲酸 (4-hydroxy-4-isopropylcyclohex-1-enecarboxylic acid, 7)、oleuropeic acid (8)、*rel*-(1*S*,2*S*,4*S*)-trihydroxy-*p*-

收稿日期: 2016-07-22

基金项目: 2016 年哈尔滨商业大学研究团队支持项目 (2016TD009); 2016 年哈尔滨商业大学青年创新人才支持项目 (2016QN074)

作者简介: 阎新佳, 男, 博士, 讲师, 研究方向为天然药物的药效物质基础和质量控制研究。Tel: 17745602184 E-mail: yanxinjia@yeah.net

*通信作者 赵 瑛, 女, 教授, 博士生导师, 研究方向为中医药防治重大疾病的研究。Tel: (0451)84838207 E-mail: zhaoy219@163.com

menthane (9)、壬二酸 (azelaic acid, 10)、2-羟基-丁二酸-4-内酯 (2-hydroxy-succinic acid 4-methylester, 11)、glochidioboside (12)、(+)-异落叶松脂醇-9- O - β -D-葡萄糖苷 [(+)-isolariciresino-9- O - β -D-glucopyranoside, 13]。其中化合物 5~13 为首次从连翘属中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker ARX 300 MHz、Bruker ARX 400 MHz 核磁共振波谱仪 (Bruker 公司, TMS 作内标); Bruker micro-Q-ToF 高分辨质谱仪 (Bruker 公司, 瑞士); Waters Pro 150 制备高效液相色谱仪 (Waters 公司, 美国); YMC ODS-A 制备色谱柱 (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m); YMC ODS-A 分析色谱柱 (150 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m)。

柱色谱硅胶 (100~200 目、200~300 目)、薄层色谱硅胶 H (300~400 目)、GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂); ODS 柱色谱填料 (60~80 μ m, 德国 Merck); Sephadex LH-20 (北京绿百草公司); AB-8 大孔吸附树脂 (天津浩聚树脂科技有限公司)。

连翘药材于 2009 年购自河北安国药材公司 (产地山西), 经哈尔滨商业大学曲中原副教授鉴定为连翘 *Forsythia suspensa* (Thunb.) Vahl 的干燥果实。

2 提取与分离

连翘的干燥果实 8.3 kg, 以 50%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 浓缩得到的浸膏 (出膏率 6.51%) 依次用氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 减压回收溶剂得氯仿部分 40 g、醋酸乙酯部分 100 g、正丁醇部分 350 g。醋酸乙酯部分以适量水溶解后用大孔吸附树脂柱色谱分离, 依次用纯水和 10%、30%、50%、95%的乙醇-水梯度洗脱。其中 30%乙醇部分 (20 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用氯仿-甲醇 (100:1、50:1、30:1、20:1、10:1、8:1、5:1) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. 1~7。Fr. 7 经过 Sephadex LH-20 柱色谱 (50%甲醇-水) 等梯度洗脱得到化合物 1 (11 mg) 和 2 (20 mg); Fr. 2 通过硅胶柱色谱, 依次用石油醚-醋酸乙酯 (20:1、15:1、10:1、5:1) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. 2-1~2-4, 其中 Fr. 2-2 通过制备液相色谱 (35%乙腈-水) 洗脱得到化合物 3 (10 mg)、4 (11 mg)、5 (18 mg); Fr. 2-3 通过制备液相色谱 (30%乙腈-水) 洗脱得到化合物 6 (12 mg)、7 (14 mg); Fr. 3 通过硅胶柱色谱, 依次用二氯甲烷-甲醇 (50:1、20:1、15:1、10:1、5:1) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. 3-1~3-5, 其中 Fr. 3-2 通过制备液相色谱 (20%乙腈-水) 洗脱

得到化合物 8 (10 mg)、9 (10 mg); Fr. 3-3 通过制备液相色谱 (20%乙腈-水) 洗脱得到化合物 10 (19 mg); Fr. 3-4 通过制备液相色谱 (15%乙腈-水) 洗脱得到化合物 11 (20 mg); Fr. 5 通过硅胶柱色谱, 依次用二氯甲烷-甲醇 (20:1、15:1、10:1、5:1) 梯度洗脱, 得到流分 Fr. 5-1~5-4, 其中 Fr. 5-2 通过制备液相色谱 (10%乙腈-水) 洗脱得到化合物 12 (20 mg)、13 (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色油状物, 易溶于甲醇。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.73 (2H, m, H-7), 3.56 (1H, m, H-8a), 3.87 (1H, m, H-8b), 4.16 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1'), 6.66 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 7.04 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 128.4 (C-1), 129.7 (C-2, 6), 115.1 (C-3, 5), 155.7 (C-4), 70.1 (C-8), 34.8 (C-7), 102.9 (C-1'), 73.4 (C-2'), 77.0 (C-3'), 69.9 (C-4'), 76.3 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上波谱数据与文献报道^[6]基本一致, 故鉴定化合物 1 为毛柳苷。

化合物 2: 无色油状物, 易溶于甲醇。¹H-NMR (400 MHz, MeOD-*d*₄) δ : 2.77 (2H, m, H-7), 4.26 (1H, m, H-8a), 4.74 (1H, m, H-8b), 6.57 (1H, dd, J = 7.8, 2.1 Hz, H-6), 6.72 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 6.60 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2), 1.25 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, MeOD-*d*₄) δ : 130.4 (C-1), 117.2 (C-2), 146.7 (C-3), 145.2 (C-4), 116.4 (C-5), 120.4 (C-6), 34.8 (C-7), 70.1 (C-8), 104.4 (C-1'), 74.8 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.6 (C-4'), 76.8 (C-5'), 68.1 (C-6'), 102.2 (C-1''), 72.5 (C-2''), 72.0 (C-3''), 73.7 (C-4''), 69.6 (C-5''), 18.5 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道^[7]基本一致, 故鉴定化合物 2 为连翘酯苷 E。

化合物 3: 无色针状结晶 (甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.02 (2H, d, J = 9.8 Hz, H-2, 6), 6.03 (2H, d, J = 9.8 Hz, H-3, 5), 2.56 (2H, s, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 185.7 (C-1), 126.9 (C-2, 6), 152.4 (C-3, 5), 67.0 (C-4), 45.4 (C-7), 170.4 (C-8)。以上波谱数据与文献报道^[8]基本一致, 故鉴定化合物 3 为 quinolacetic acid。

化合物 4: 白色结晶 (甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, MeOD-*d*₄) δ : 5.87 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-2), 6.77 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-3), 4.13 (1H, m, H-5), 2.50 (1H, dd, J = 16.6, 4.3 Hz, H-6a), 2.79 (1H, dd, J = 16.6, 4.3 Hz, H-6b), 2.26 (1H, m, H-7a), 2.20 (1H, m, H-7b), 3.93

(1H, m, H-8a), 3.79 (1H, m, H-8b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{MeOH-}d_4$) δ : 196.7 (C-1), 128.3 (C-2), 149.6 (C-3), 75.3 (C-4), 81.9 (C-5), 40.3 (C-6), 40.3 (C-7), 66.3 (C-8)。以上波谱数据与文献报道^[9]基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为黄瑞烷酮。

化合物 **5**: 白色结晶(丙酮)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.02 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-2), 6.83 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-3), 4.78 (1H, t, $J = 6.5, 5.0$ Hz, H-5), 2.90 (1H, dd, $J = 16.9, 5.0$ Hz, H-6a), 2.73 (1H, dd, $J = 16.9, 6.6$ Hz, H-6b), 2.95 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-7a), 2.85 (1H, d, $J = 17.0$, H-7b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 195.5 (C-1), 128.3 (C-2), 148.5 (C-3), 71.8 (C-4), 82.5 (C-5), 39.7 (C-6), 41.9 (C-7), 173.9 (C-8)。以上波谱数据与文献报道^[10]基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为千里光内酯。

化合物 **6**: 无色油状物, 易溶于甲醇。FAB-MS m/z : 155 $[\text{M-H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 4.36 (1H, m, H-2), 3.88 (2H, m, H-8), 2.96 (1H, dd, $J = 15.8, 4.5$ Hz, H-3a), 2.72 (1H, m, H-3b), 2.35 (1H, m, H-5a), 2.24 (1H, m, H-7a), 2.13 (2H, m, H-6), 2.02 (1H, m, H-7b), 1.63 (1H, m, H-5b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 77.0 (C-1), 84.5 (C-2), 42.9 (C-3), 209.9 (C-4), 34.1 (C-5), 35.5 (C-6), 40.9 (C-7), 66.2 (C-8)。以上波谱数据与文献报道^[9]基本一致, 故鉴定化合物 **6** 为 clerindicin C。

化合物 **7**: 白色结晶(甲醇)。FAB-MS m/z : 182.9 $[\text{M-H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.73 (1H, brs, H-2), 0.86 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, $-\text{CH}_3$), 0.84 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, $-\text{CH}_3$), 2.20 (2H, m, H-3), 1.97 (2H, m, H-6), 1.58 (2H, m, H-5), 1.36 (1H, m, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 168.2 ($-\text{COOH}$), 137.1 (C-2), 129.7 (C-1), 69.6 (C-4), 36.8 (C-3), 34.7 (C-7), 30.2 (C-5), 21.2 (C-6), 16.9 ($-\text{CH}_3$), 16.9 ($-\text{CH}_3$)。以上波谱数据与文献报道^[11]基本一致, 故鉴定化合物 **7** 为 4-羟基-4-异丙基-1-环己烯甲酸。

化合物 **8**: 白色结晶(甲醇), 易溶于甲醇。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.86 (1H, brs, H-2), 0.85 (6H, s, $-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 130.2 (C-1), 139.2 (C-2), 25.0 (C-3), 43.8 (C-4), 23.1 (C-5), 26.6 (C-6), 168.2 ($-\text{COOH}$), 70.3 (C-8), 27.1 (C-9, 10)。以上波谱数据与文献报道^[12]基本一致, 故鉴定化合物 **8** 为 oleuropeic acid。

化合物 **9**: 白色结晶(甲醇)。ESI-MS m/z : 184。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 4.14 (1H, brs, 1-OH), 5.13 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, 2-OH), 4.55 (1H, s, 4-OH), 1.10 (3H, s, H-7), 1.75 (2H, m, H-3), 1.38 (1H, m, H-5a), 1.65 (1H, m, H-5b), 1.27 (1H, m, H-6a), 1.40 (1H, m, H-6b), 3.35 (1H, m, H-2), 1.46 (1H, m, H-8), 0.82 (6H, d, $J = 6.8$ Hz, H-9, 10); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 73.3 (C-1), 69.9 (C-2), 37.4 (C-3), 73.8 (C-4), 29.2 (C-5), 29.5 (C-6), 27.1 (C-7), 34.0 (C-8), 16.9 (C-9, 10)。以上波谱数据与文献报道^[13]基本一致, 故鉴定化合物 **9** 为 *rel*-(1*S*,2*S*,4*S*)-trihydroxy-*p*-menthane。

化合物 **10**: 无色油状物。HR-ESI-MS m/z : 187.095 4 $[\text{M-H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 2.17 (4H, t, $J = 2.4$ Hz, H-2, 8), 1.47 (4H, t, $J = 6.0$ Hz, H-3, 7), 1.24 (6H, brs, H-4, 5, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 173.3 (C-1, 9), 33.7 (C-2, 8), 24.5 (C-3, 7), 28.4 (C-4, 5, 6)。以上波谱数据与文献报道^[14]基本一致, 故鉴定化合物 **10** 为壬二酸。

化合物 **11**: 无色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 4.32 (1H, dd, $J = 7.3, 5.4$ Hz, H-2), 2.46 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-3a), 2.61 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-3b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 171.6 (C-4), 173.3 (C-1), 67.0 (C-2), 51.9 (C-5), 39.3 (C-3)。以上波谱数据与文献报道^[15]基本一致, 故鉴定化合物 **11** 为 2-羟基-丁二酸-4-内酯。

化合物 **12**: 黄色无定形粉末, 易溶于甲醇。 $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 229.2、281.6、278.6 nm; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 6.89 (1H, brs, H-2), 6.72 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.71 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 5.39 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7), 3.40 (1H, m, H-8), 3.58 (1H, m, H-9a), 3.68 (1H, m, H-9b), 6.71 (2H, s, H-2', 6'), 2.57 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7'), 1.77 (2H, m, H-8'), 3.39 (1H, m, H-9a'), 3.78 (1H, m, H-9b'), 3.73 (3H, s, 3-OCH₃), 3.75 (3H, s, 3'-OCH₃), 4.12 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 132.5 (C-1), 110.3 (C-2), 147.5 (C-3), 146.3 (C-4), 115.3 (C-5), 118.5 (C-6), 86.9 (C-7), 53.3 (C-8), 63.0 (C-9), 134.6 (C-1'), 112.5 (C-2'), 143.3 (C-3'), 145.6 (C-4'), 129.0 (C-5'), 116.5 (C-6'), 31.4 (C-7'), 31.4 (C-8'), 67.9 (C-9'), 55.6 (3-OCH₃), 55.7 (3'-OCH₃), glc: 103.0 (C-1), 73.5 (C-2), 76.8 (C-3), 70.1 (C-4), 76.7 (C-5), 61.1 (C-6)。以上波谱数据与文献报道^[16]基本一致,

故鉴定化合物 **12** 为的 (7*S*,8*R*)-二氢脱氢二松柏醇 9'-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **13**: 黄色油状物, 易溶于甲醇。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.35~6.70 (6H, m, Arom H), 2.70 (1H, m, H-7), 3.69 (6H, s, 2×OCH₃), 1.90 (1H, m, H-8), 3.54 (1H, m, H-9a), 3.16 (1H, m, H-9b), 3.77 (1H, m, H-7'), 1.65 (1H, m, H-8'), 3.45 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-9), 4.30 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 136.9 (C-1), 113.9 (C-2), 147.2 (C-3), 144.4 (C-4), 115.5 (C-5), 121.1 (C-6), 45.5 (C-7), 44.1 (C-8), 67.7 (C-9), 127.0 (C-1'), 111.9 (C-2'), 145.5 (C-3'), 144.5 (C-4'), 116.3 (C-5'), 136.9 (C-6'), 32.2 (C-7'), 37.5 (C-8'), 62.3 (C-9'), 104.1 (C-1''), 73.5 (C-2''), 76.7 (C-3''), 70.8 (C-4''), 76.7 (C-5''), 61.1 (C-6''), 55.5 (-OCH₃), 55.6 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道^[17]基本一致, 故鉴定化合物 **13** 为 (+)-异落叶松脂醇-9-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [2] Yan X J, Bai X Y, Liu Q B, *et al.* Two new glycosides from the fruits of *Forsythia suspense* [J]. *J Asia Nat Prod Res*, 2014, 16(4), 376-382.
- [3] Yan X J, Peng Y, Liu Z X, *et al.* Three new lignan glycosides from the fruits of *Forsythia suspense* [J]. *J Asia Nat Prod Res*, 2014, 16(6), 602-610.
- [4] Yan X J, Wen J, Xiang Z, *et al.* Two new phenolic acids from the fruits of *Forsythia suspense* [J]. *J Asia Nat Prod Res*, doi: 10.1080/10286020.2016.1205589.
- [5] 阎新佳, 项 峥, 温 静, 等. 连翘的苯乙醇苷类成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(19): 3362-3365.
- [6] 宋志宏, 屠鹏飞, 赵玉英, 等. 管花肉苁蓉的苯乙醇苷类成分 [J]. 中草药, 2000, 31(11): 808-810.
- [7] Endo K, Hikino H. Structures of rengyol, rengyoxide and rengyolone, new cyclohexylethane derivatives from *Forsythia suspense* fruits [J]. *Can J Chem*, 1984, 62(9): 2011-2014.
- [8] Hocart C H, Halpern B, Hick L A, *et al.* Hawkinsinuria-identification of quinolacetic acid and pyroglutamic acid during an acidotic phase [J]. *J Chromatogr A*, 1983, 275(2): 237-243.
- [9] 李 钦, 沈月毛, 张评许, 等. 角蒿中的环己乙醇类化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 47(5): 58-62.
- [10] Saito I, Chujo Y, Shimazu H, *et al.* Photoinduced reactions. LXXXVII. Nonenzymic oxidation of *p*-hydroxyphenylpyruvic acid with singlet oxygen to homogentisic acid. Model for the action of *p*-hydroxyphenylpyruvate hydroxylase [J]. *J Amer Chem Soc*, 1975, 97(18): 5272-5277.
- [11] 马庆东, 李国玉, 王航宇, 等. 维吾尔药阿育魏实化学成分分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(7): 526-529.
- [12] 黄 莹, 张德志. 细叶杜香化学成分的研究(II) [J]. 广东药学院学报, 2008, 24(1): 33-34.
- [13] Ishikawa T, Kudo M, Kitajima J. Water-soluble constituents of dill [J]. *Chem Inform*, 2002, 50(4): 501-507.
- [14] 张建烽, 李友宾, 钱士辉, 等. 白首乌化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(10): 814-816.
- [15] 杨颖博, 杨 阳, 李 霞, 等. 皱皮木瓜化学成分研究 [J]. 中药材, 2009, 32(9): 1388-1390.
- [16] Takeda Y, Mima C, Masuda T, *et al.* Glochidioboside, a glucoside of (7*S*, 8*R*)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol from leaves of *Glochidion obovatum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(7): 2137-2139.
- [17] 吴红华, 李志峰, 张起辉, 等. CD在木脂素类化合物绝对构型测定中的应用 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(7): 587-594.