

四妙勇安汤水煎液化学成分研究

刘 鹏, 张恩惠, 张 薇, 姜艳艳, 刘 斌*

北京中医药大学中药学院, 北京 102488

摘 要: 目的 对中药复方四妙勇安汤水煎液中的化学成分进行研究。方法 利用硅胶、ODS、Sephadex LH-20、AB-8 大孔吸附树脂柱色谱等分离技术对四妙勇安汤水煎液中化学成分进行分离, 结合理化性质及 MS、NMR 等谱学数据鉴定其结构。结果 从四妙勇安汤水煎液中分离并鉴定了 22 个化合物, 分别为 5(*S*)-5-carboxystrictosidine (1)、哈巴俄苷 (2)、京尼平苷 (3)、甘草次酸 (4)、甘草酸 (5)、金丝桃苷 (6)、甘草苷 (7)、异甘草苷 (8)、甘草素 (9)、异甘草素 (10)、木犀草素 (11)、槲皮素 (12)、2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl) ethyl *O*- α -arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- α -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- β -glucopyranoside (13)、安格洛苷 C (14)、类叶升麻苷 (15)、桂皮酸 (16)、阿魏酸 (17)、(*E*)-aldosecologanin (18)、原儿茶酸 (19)、豆甾醇 (20)、三十一烷醇 (21)、胡萝卜苷 (22)。结论 化合物 1~3、5、6、8、11、13~15、18~21 为首次从四妙勇安汤中分离得到。

关键词: 四妙勇安汤; 5(*S*)-5-carboxystrictosidine; 哈巴俄苷; 京尼平苷; 甘草酸; 金丝桃苷

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)14-3232-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.14.007

Chemical constituents from Simiao Yongan Decoction

LIU Peng, ZHANG En-hui, ZHANG Wei, JIANG Yan-yan, LIU Bin

School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102488, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of Simiao Yongan Decoction. **Methods** The silica gel, ODS, Sephadex LH-20, and AB-8 macroporous adsorption resin column chromatography were used to isolate and purify the chemical constituents from Simiao Yongan Decoction. The structures of the constituents were identified on the basis of physiochemical properties, NMR, MS, and other data. **Results** Twenty-two compounds were isolated and identified as 5(*S*)-5-carboxystrictosidine (1), harpagoside (2), geniposide (3), glycyrrhetic acid (4), glycyrrhizic acid (5), hyperoside (6), liquiritin (7), isoliquiritoside (8), liquiritigenin (9), isoliquiritigenin (10), luteolin (11), quercetin (12), 2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethyl *O*- α -arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- α -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- β -glucopyranoside (13), angroside C (14), acteoside (15), cinnamic acid (16), ferulic acid (17), (*E*)-aldosecologanin (18), protocatechuic acid (19), stigmasterol (20), hentriacontanol (21), and daucosterol (22). **Conclusion** Compounds 1—3, 5, 6, 8, 11, 13—15, 18—21 are isolated from Simiao Yongan Decoction for the first time.

Key words: Simiao Yongan Decoction; 5(*S*)-5-carboxystrictosidine; harpagoside; geniposide; glycyrrhizic acid; hyperoside

四妙勇安汤最早见于华佗《神医秘传》, 后被收载于清代鲍相璈的《验方新编》。全方由金银花、玄参、当归、甘草 4 味药组成 (金银花为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 的干燥花蕾; 玄参为玄参科植物玄参 *Scrophularia ningpoensis* Hemsl. 的干燥根; 当归为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels. 的干燥根; 甘草为豆科植物甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. 的干燥根及根茎), 具有

解毒滋阴、活血通络等功效, 被用于治疗脱疽的经典方。现代临床常用四妙勇安汤加减治疗热毒型血栓闭塞性脉管炎, 或其他原因引起的血管栓塞病变等。目前, 有关四妙勇安汤的文献报道, 主要集中在临床应用及药理作用等方面^[1-2], 而对其化学成分的研究几无涉及。本实验首次对四妙勇安汤水煎液中的化学成分进行了研究, 从中分离鉴定出 22 个化合物, 包括 5 个萜类: 哈巴俄苷 (harpagoside, 2)、

收稿日期: 2018-03-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81774101)

作者简介: 刘 鹏 (1987—), 男, 博士研究生。E-mail: liupengxiuxing@163.com

*通信作者 刘 斌 (1967—), 男, 博士生导师, 教授, 研究方向为中药 (复方) 有效成分 (组分) 发现与新药创制。E-mail: liubinyn67@163.com

京尼平苷 (geniposide, 3)、甘草次酸 (β -glycyrrhetic acid, 4)、甘草酸 (glycyrrhizic acid, 5)、(E)-aldosecologanin (18); 7 个黄酮类: 金丝桃苷 (hyperoside, 6)、甘草苷 (liquiritin, 7)、异甘草苷 (isoliquiritoside, 8)、甘草素 (liquiritigenin, 9)、异甘草素 (isoliquiritigenin, 10)、木犀草素 (luteolin, 11)、槲皮素 (quercetin, 12); 5 个苯丙素类: 2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl) ethyl O- α -arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-O- α -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-O- β -glucopyranoside (13)、安格洛昔 C (angroside C, 14)、类叶升麻苷 (acteoside, 15)、桂皮酸 (cinnamic acid, 16)、阿魏酸 (ferulic acid, 17); 1 个生物碱类: 5(S)-5-carboxystrictosidine (1); 1 个酚酸类: 原儿茶酸 (protocatechuic acid, 19); 3 个其他类化合物: 豆甾醇 (stigmasterol, 20)、三十一烷醇 (hentriacontanol, 21)、胡萝卜苷 (daucosterol, 22)。其中, 化合物 1~3、5、6、8、11、13~15、18~21 为首次从四妙勇安汤中分离得到。

1 仪器与材料

VG-20-250 型质谱仪、VG-ZAB-HS 型质谱仪 (英国 VG 公司); Bruker ESQUIRE-LC 型质谱仪、Bruker Avance III-500 型超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); RE-52A 旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); XZ-7A 旋转蒸发器 (中国科学院物理所科龙仪器厂); SHZ-II 水循环真空泵 (河南省巩义市英峪电子仪器厂); SHB-III 循环水式多用真空泵 (郑州长城科工贸有限公司); KQ-500DE 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); DS 电热三用水浴锅 (北京医疗设备厂); Sartorius BT 25S 型十万分之一电子分析天平 (北京赛多利斯仪器有限公司); AB-8 型大孔吸附树脂 (天津南开大学化工厂); 柱色谱用硅胶 (100~200、200~300 目)、薄层色谱用硅胶 H、薄层色谱用硅胶 G、硅胶 G 预制薄层板 (20 cm $\times$ 20 cm, 20 cm $\times$ 10 cm, 青岛海洋化工厂); 柱色谱用聚酰胺、薄层色谱用聚酰胺 (上海化学试剂公司); 薄层色谱用聚酰胺-6 薄膜 (8 cm $\times$ 8 cm, 浙江四青生化材料厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia 产品, 北京金欧亚科技发展有限公司分装); 柱色谱用 YMC C18 (50 μ m, 北京绿百草科技发展有限公司); MCIGEL CHP 20P (三菱产品, 北京绿百草科技发展有限公司分装)。

金银花、玄参、当归、甘草药材购自河北光明饮片有限公司, 经北京中医药大学中药资源与鉴定

系张媛副教授鉴定, 金银花为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 的干燥花蕾; 玄参为玄参科植物玄参 *Scrophularia ningpoensis* Hemsl. 的干燥根; 当归为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels. 的干燥根; 甘草为豆科植物甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. 的干燥根及根茎。

2 提取与分离

按四妙勇安汤组方比例取金银花 3 kg、玄参 3 kg、当归 2 kg、甘草 1 kg, 加入 12 倍体积的水浸泡 1 h 后回流提取 2 h, 滤过, 滤渣同上法再回流提取 2 h, 合并 2 次滤液, 浓缩至 9 000 mL, 加入 95% 乙醇, 调节乙醇体积分数为 70%, 静置 24 h, 离心。取上清液, 减压回收溶剂, 残留物加水分散, 依次用氯仿、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 各萃取液减压回收溶剂, 分别得氯仿部位 130 g、醋酸乙酯部位 22 g、水饱和正丁醇部位 64 g。

取氯仿部位 (130 g) 用 100~200 目硅胶拌样, 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (8:1、6:1、4:1、2:1、1:1、0:1) 梯度洗脱, TLC 检识、合并相同流分, 回收溶剂, 最终得到 5 个流分 Fr. 1~5。Fr. 1~2、5 经氯仿-甲醇重结晶, 分别得到化合物 21 (3 mg)、20 (6 mg) 和 22 (40 mg)。Fr. 3 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (3:1、2:1、1:1) 梯度洗脱, 得粗晶体, 用石油醚-醋酸乙酯重结晶, 得化合物 16 (8 mg)。

取醋酸乙酯部位 (22 g) 用 100~200 目硅胶拌样, 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (5:1、4:1、3:1、2:1、1:1、0:1) 梯度洗脱, TLC 检识、合并相同流分, 最终得到 8 个流分 Fr. 1~8。Fr. 3 经硅胶柱反复色谱, Sephadex LH-20 柱色谱 (氯仿-甲醇 6:4) 纯化, 得到化合物 9 (4 mg)、10 (15 mg) 和 17 (9 mg)。Fr. 7 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 以甲醇洗脱, 得 2 个流分 (Fr. 7.1~Fr. 7.2), Fr. 7.2 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (1:1) 洗脱, 得化合物 11 (23 mg)。Fr. 5 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 以甲醇洗脱, 氯仿-甲醇重结晶, 得化合物 19 (4 mg)。Fr. 6 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 以甲醇洗脱, 得 3 个流分 Fr. 6.1~6.3, Fr. 6.1 经氯仿-甲醇重结晶得化合物 4 (11 mg)。

取正丁醇部位 (64 g) 加水分散后通过 AB-8 大孔吸附树脂吸附, 树脂柱先用水洗, 再依次用 30%、50%、70%、95% 乙醇洗脱, 收集各洗脱液, 分别减压回收溶剂得各相应浸膏。取 30% 乙醇洗脱

部分经硅胶(200~300目)柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱(50:1、25:1、10:1、8:1、6:1、4:1、2:1、1:1、0:1),TLC 检识、合并相同流分,最终得7个流分Fr.1~7。Fr.3经甲醇重结晶得化合物7(30 mg)。Fr.5经 Sephadex LH-20 柱色谱,以甲醇洗脱,得2个流分Fr.5.1~5.2,Fr.5.1经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇洗脱),ODS 柱色谱,甲醇-水(30:70、50:50、70:30、100:0)梯度洗脱,得2个流分Fr.5.1.1~5.1.2,Fr.5.1.2再经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇洗脱)纯化,得化合物14(10 mg),Fr.5.2依次经 ODS 柱色谱(甲醇-水 50:50、60:40、70:30、100:0 梯度洗脱),Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇洗脱),得化合物13(8 mg)。Fr.7经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(3:1、2:1、1:1、0:1)梯度洗脱,得4个流分(Fr.7.1~7.4),Fr.7.2经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇洗脱),ODS 柱色谱(甲醇-水 60:40、70:30、100:0 梯度洗脱),得2个流分(Fr.7.2.1~7.2.2),Fr.7.2.1经 ODS 柱色谱(甲醇-水 50:50、60:40 反复梯度洗脱)得化合物18(7 mg),Fr.7.2.2经 ODS 柱色谱(甲醇-水 50:50、60:40 反复梯度洗脱)得化合物1(8 mg)。取50%乙醇洗脱部分经硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯-甲醇(1:1:0→0:0:1)梯度洗脱,得到7个流分(Fr.1~7)。Fr.1经凝胶柱色谱(甲醇洗脱),得2个流分(Fr.1.1~1.2),Fr.1.2经 TLC(氯仿-甲醇 3:1),得化合物8(22 mg)和6(15 mg)。Fr.2经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇洗脱)得2个流分(Fr.2.1~2.2),Fr.2.1经 Sephadex LH-20 柱色谱(氯仿-甲醇 6:1)洗脱,得化合物2(29 mg),Fr.2.2经氯仿-甲醇重结晶得化合物12(16 mg)。Fr.5经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇-水 70:30、100:0 梯度洗脱),得3个流分(Fr.5.1~5.3),Fr.5.3经硅胶柱色谱,以醋酸乙酯-甲醇-水(8:2:1)洗脱,得4个流分(Fr.5.3.1~5.3.4),Fr.5.3.4经 MCI 柱色谱(甲醇-水 60:40、70:30、100:0 梯度洗脱),得化合物5(13 mg)。Fr.7经 ODS 柱色谱,甲醇-水(60:40、70:30、100:0)梯度洗脱得2个流分(Fr.7.1~7.2),Fr.7.1依次经 ODS 柱色谱(甲醇-水 70:30、100:0 梯度洗脱),Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇洗脱)得2个流分(Fr.7.1.1~7.1.2),Fr.7.1.1经硅胶柱色谱,以醋酸乙酯-甲醇-水(8:2:1)洗脱,得化合物3(10 mg),Fr.7.2经硅胶柱色谱(醋酸乙酯-甲醇-水

8:2:1)反复洗脱,Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇洗脱)纯化,得化合物15(8 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:浅黄色粉末(甲醇),硅胶 TLC 检识,10%硫酸乙醇溶液显色呈深蓝色斑点。(+)ESI-MS m/z : 575 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.59 (1H, d, J = 12.5 Hz, H-3), 3.89 (1H, dd, J = 12.0, 5.0 Hz, H-5), 3.00 (1H, m, H-6b), 7.42 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-9), 6.99 (1H, t, J = 15.0 Hz, H-10), 7.07 (1H, t, J = 15.0 Hz, H-11), 7.25 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-12), 2.18 (1H, m, H-14a), 2.38 (1H, m, H-14b), 3.00 (1H, m, H-15), 7.77 (1H, s, H-17), 5.21 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-18a), 5.32 (1H, d, J = 17.5 Hz, H-18b), 5.79 (1H, ddd, J = 17.5, 10.5, 7.5 Hz, H-19), 2.73 (1H, m, H-20), 5.86 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-21), 4.76 (1H, s, H-1), 3.19~3.39 (4H, m, H-2~5), 3.62 (1H, dd, J = 11.5, 7.0 Hz, H-6a), 3.96 (1H, dd, J = 12.0, 2.0 Hz, H-6b), 3.74 (3H, s, $-COOCH_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 130.4 (C-2), 53.1 (C-3), 59.5 (C-5), 24.0 (C-6), 108.7 (C-7), 127.5 (C-8), 119.2 (C-9), 119.8 (C-10), 123.4 (C-11), 112.2 (C-12), 138.6 (C-13), 34.6 (C-14), 32.7 (C-15), 108.4 (C-16), 157.2 (C-17), 120.6 (C-18), 135.2 (C-19), 45.4 (C-20), 97.4 (C-21), 100.5 (C-1'), 74.7 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.9 (C-5'), 63.1 (C-6'), 171.8, 52.9 ($-COOCH_3$), 173.5 ($-COOH$)。以上数据与文献报道对比^[3],确定化合物1为5(*S*)-5-carboxystrictosidine。

化合物2:淡黄色无定形粉末(甲醇),10%硫酸乙醇溶液显色呈紫色斑点。 1H -NMR (500 MHz, D_2O) δ : 6.15 (1H, s, H-1), 6.50 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-3), 5.04 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-4), 3.86 (1H, m, H-6), 2.00 (1H, m, H-7a), 2.22 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-7b), 2.96 (1H, s, H-9), 1.37 (3H, s, H-10), 7.50 (1H, m, H-2'), 7.35 (1H, m, H-3'), 7.35 (1H, m, H-4'), 7.35 (1H, m, H-5'), 7.50 (1H, m, H-6'), 6.40 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- α), 7.57 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- β), 4.76 (1H, s, H-1''), 3.36 (1H, m, H-2''), 3.57 (1H, m, H-3''), 3.45 (1H, m, H-4''), 3.45 (1H, m, H-5''), 3.78 (1H, dd, J = 12.0, 4.5 Hz, H-6''a), 3.95 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-6''b); ^{13}C -NMR (125 MHz, D_2O) δ : 96.6 (C-1), 145.5 (C-3), 107.8 (C-4), 75.1 (C-5), 78.9 (C-6), 47.5 (C-7), 90.5 (C-8), 56.1 (C-9), 24.5 (C-10), 136.8 (C-1'), 131.8 (C-2'), 131.1 (C-3'), 133.4 (C-4'), 131.1

(C-5'), 131.8 (C-6'), 121.4 (C- α), 148.0 (C- β), 171.0 (C = O), 101.5 (C-1''), 75.4 (C-2''), 79.0 (C-3''), 72.4 (C-4''), 78.3 (C-5''), 63.6 (C-6''). 以上数据与文献对比^[4], 确定化合物 **2** 为哈巴俄昔。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈紫色斑点。¹H-NMR (500 Hz, CD₃OD) δ : 5.11 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1), 7.45 (1H, s, H-3), 25.74 (1H, s, H-7), 4.65 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.65 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 Hz, CD₃OD) δ : 98.3 (C-1), 153.3 (C-3), 112.6 (C-4), 36.6 (C-5), 39.7 (C-6), 128.3 (C-7), 144.8 (C-8), 47.0 (C-9), 61.4 (C-10), 169.5 (C-11), 51.7 (-OCH₃), 100.4 (C-1'), 74.9 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.6 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献对比^[5], 确定化合物 **3** 为京尼平苷。

化合物 **4**: 白色针状结晶 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈紫色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.67 (1H, s, H-12), 3.40 (1H, dt, J = 3.3, 1.6 Hz, H-3), 2.54 (1H, s, H-9), 1.51 (3H, s, H-27), 1.26 (3H, s, H-29), 1.23 (3H, s, H-26), 1.08 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-23), 0.89 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 202.6 (C-11), 180.4 (C-30), 172.8 (C-13), 128.9 (C-12), 79.4 (C-3), 63.2 (C-9), 56.2 (C-5), 49.9 (C-18), 46.7 (C-8), 44.9 (C-20), 44.6 (C-14), 42.4 (C-19), 40.3 (C-1), 40.2 (C-4), 39.0 (C-22), 38.3 (C-10), 33.8 (C-7), 33.0 (C-17), 32.0 (C-21), 29.2 (C-28), 28.8 (C-23), 28.7 (C-29), 27.8 (C-15), 27.6 (C-16), 27.4 (C-2), 23.8 (C-27), 19.3 (C-26), 18.6 (C-6), 16.9 (C-25), 16.3 (C-24)。以上数据与文献对比^[6], 确定化合物 **4** 为甘草次酸。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈紫色斑点, 经与甘草酸对照品共薄层, 在 3 种溶剂系统下 R_f 值均一致, 故确定化合物 **5** 为甘草酸。

化合物 **6**: 黄色粉末 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈黄色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.93 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, J = 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 6.95 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.49 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.30 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.26 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1''), 3.55~3.94 (5H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 179.6 (C-4), 166.1 (C-7), 163.0 (C-5),

158.8 (C-2), 158.5 (C-9), 150.0 (C-4'), 145.8 (C-3'), 135.8 (C-3), 122.9 (C-6'), 122.9 (C-1'), 117.8 (C-5'), 116.1 (C-2'), 105.6 (C-10), 105.4 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 77.2 (C-5''), 75.1 (C-3''), 73.2 (C-2''), 70.0 (C-4''), 62.0 (C-6'')。以上数据与文献对比^[7], 确定化合物 **6** 为金丝桃苷。

化合物 **7**: 白色粉末 (甲醇), HCl-Mg 反应呈黄色, 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色为橙黄色斑点, 紫外 365 nm 下呈暗黄色斑点, AlCl₃ 显色显黄色荧光, 提示可能为黄酮类化合物。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.45 (1H, dd, J = 12.0, 4.0 Hz, H-2), 2.70 (1H, dd, J = 16.0, 4.0 Hz, H-3a), 3.06 (1H, dd, J = 16.0, 12.0 Hz, H-3b), 7.72 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.50 (1H, dd, J = 8.0, 4.0 Hz, H-6), 6.34 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-8), 7.42 (2H, d, J = 12.0 Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, d, J = 12.0 Hz, H-3', 5'), 3.88 (1H, dd, J = 12.0, 4.0 Hz, H-6''a), 3.68 (1H, dd, J = 12.0, 4.0 Hz, H-6''b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 80.2 (C-2), 44.4 (C-3), 192.6 (C-4), 129.3 (C-5), 111.1 (C-6), 166.5 (C-7), 103.4 (C-8), 164.9 (C-9), 114.5 (C-10), 133.9 (C-1'), 128.3 (C-2', 6'), 117.3 (C-3', 5'), 158.8 (C-4'), 101.6 (C-1''), 74.4 (C-2''), 77.4 (C-3''), 70.8 (C-4''), 77.7 (C-5''), 62.0 (C-6'')。以上数据与文献对比^[8], 确定化合物 **7** 为甘草苷。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈橙黄色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.93 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6'), 7.75 (1H, d, J = 15.0 Hz, H- β), 7.66 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 7.62 (1H, d, J = 14.5 Hz, H- α), 7.10 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.37 (1H, dd, J = 9.0, 2.5 Hz, H-5'), 6.24 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3'), 4.94 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 3.33~3.87 (6H, m, Glc-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 193.4 (C = O), 167.6 (C-4'), 166.6 (C-2'), 161.1 (C-4), 144.8 (C- β), 133.5 (C-6'), 133.5 (C-2, 6), 130.6 (C-1), 120.1 (C- α), 118.0 (C-3, 5), 114.7 (C-1'), 109.3 (C-5'), 103.8 (C-3'), 101.9 (C-1''), 78.3 (C-3''), 78.0 (C-5''), 74.9 (C-2''), 71.3 (C-4''), 62.5 (C-6'')。以上数据与文献对比^[9], 确定化合物 **8** 为异甘草苷。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇), HCl-Mg 反应呈黄色, 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈橙黄色斑点, 紫外 365 nm 下呈暗黄色斑点, AlCl₃ 显色呈黄色荧光, 提示可能为黄酮类化合物。¹H-NMR

(500 MHz, CD₃OD) δ : 5.32 (1H, dd, J = 13.0, 3.0 Hz, H-2), 2.64 (1H, dd, J = 17.0, 2.5 Hz, H-3a), 3.00 (1H, dd, J = 17.0, 13.5 Hz, H-3b), 7.67 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.44 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 6.30 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.27 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.76 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 81.1 (C-2), 45.0 (C-3), 193.5 (C-4), 129.9 (C-5), 111.7 (C-6), 166.8 (C-7), 103.8 (C-8), 159.0 (C-9), 115.0 (C-10), 131.4 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 165.6 (C-4')。以上数据与文献对比^[10], 确定化合物 **9** 为甘草素。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈橙黄色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.54 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- α), 7.72 (1H, d, J = 15.5 Hz, H- β), 7.53 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 6.78 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3, 5), 6.23 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3'), 6.35 (1H, dd, J = 2.0, 9.0 Hz, H-5'), 7.89 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 118.3 (C- α), 145.6 (C- β), 127.8 (C-1), 133.3 (C-2, 6), 116.9 (C-3, 5), 161.5 (C-4), 114.7 (C-1'), 166.3 (C-2'), 103.8 (C-3'), 167.5 (C-4'), 109.1 (C-5'), 132.0 (C-6')。以上数据与文献对比^[10], 确定化合物 **10** 为异甘草素。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈黄色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.48 (1H, s, H-3), 6.15 (1H, s, H-6), 6.38 (1H, s, H-8), 7.32 (2H, m, H-2', 6'), 6.84 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 166.0 (C-2), 103.9 (C-3), 183.9 (C-4), 163.2 (C-5), 100.1 (C-6), 166.4 (C-7), 95.0 (C-8), 159.4 (C-9), 105.3 (C-10), 120.3 (C-1'), 114.2 (C-2'), 147.0 (C-3'), 151.0 (C-4'), 116.8 (C-5'), 123.7 (C-6')。以上数据与文献对比^[11], 确定化合物 **11** 为木犀草素。

化合物 **12**: 黄色粉末 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈黄色斑点, 经与槲皮素对照品共薄层, 在 3 种溶剂系统下 R_f 值均一致, 故确定化合物 **12** 为槲皮素。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈红色斑点。(+) ESI-MS m/z : 631 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.91 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.82 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.77 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 5.25 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-1'''), 4.39 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1'),

4.38 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.18 (1H, dd, J = 11.5, 1.5 Hz, H-6'a), 4.08~4.12 (2H, m, H-8), 4.08~4.12 (2H, m, H-3'), 4.02~4.03 (1H, m, H-2'''), 3.97 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-5'''b), 3.95~4.00 (1H, m, H-5'''a), 3.90 (3H, s, H-9), 3.84~3.85 (1H, m, H-6'b), 3.81~3.83 (1H, m, H-3'''), 3.65~3.67 (1H, m, H-2''), 3.60~3.61 (1H, m, H-3''), 3.56~3.59 (1H, m, H-4''), 3.56~3.59 (1H, m, H-5'''), 3.53~3.54 (1H, m, H-5'), 3.50~3.51 (1H, m, H-4'), 3.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-4'''), 3.37 (1H, m, H-2'), 2.89 (2H, td, J = 7.5, 2.0 Hz, H-7), 1.33 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-4), 148.8 (C-3), 134.5 (C-1), 122.6 (C-6), 118.5 (C-2), 114.3 (C-5), 106.7 (C-1'), 105.7 (C-1''), 104.2 (C-1'''), 85.5 (C-3'), 78.4 (C-5'), 77.1 (C-2'), 75.6 (C-3''), 75.4 (C-4'''), 73.9 (C-2''), 73.8 (C-2'''), 73.7 (C-3'''), 73.5 (C-8), 71.5 (C-4'), 71.4 (C-5'''), 71.0 (C-6'), 70.8 (C-4''), 68.2 (C-5''), 58.0 (C-9), 38.0 (C-7), 19.3 (C-6'')。以上数据与文献对比^[12], 确定化合物 **13** 为 2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl) ethyl *O*- α -arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- α -rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- β -glucopyranoside。

化合物 **14**: 白色粉末 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈红色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.65 (1H, d, J = 15.9 Hz, H- β), 7.19 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.08 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-5), 6.81 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-5'), 6.74 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.69 (1H, dd, J = 6.5, 2.0 Hz, H-6), 6.37 (1H, d, J = 15.9 Hz, H- α), 5.19 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-1'''), 4.97 (1H, t, J = 16.5 Hz, H-4'), 4.37 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1'), 4.23 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-1''), 3.91 (1H, m, H-7b), 3.89, 3.81 (3H $\times$ 2, s, -OCH₃), 3.66 (1H, m, H-7a), 2.82 (2H, td, J = 5.5, 1.5 Hz, H-8), 1.09 (3H, d, J = 5.0 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 168.3 (C = O), 150.9 (C-4'''), 149.4 (C-3'''), 148.1 (C- β), 147.5 (C-3), 147.4 (C-4), 133.0 (C-1), 127.6 (C-1'''), 124.4 (C-6'''), 121.2 (C-6), 117.1 (C-5), 116.5 (C-5'''), 115.0 (C- α), 112.9 (C-2), 111.8 (C-2'''), 105.0 (C-1'), 104.2 (C-1''), 103.0 (C-1'''), 81.5 (C-3'), 76.1 (C-2'), 75.0 (C-5'), 74.1 (C-4'''), 73.8 (C-3''), 72.4 (C-2''), 72.3 (C-2'''), 72.2 (C-7), 72.0 (C-3'''), 70.8 (C-4''), 70.5 (C-4'), 70.4 (C-5'''), 69.0 (C-6'), 66.8 (C-5''), 56.5, 56.4 (2 $\times$ -OCH₃), 36.6 (C-8), 18.4 (C-6'')。以上

数据与文献对比^[13], 确定化合物 **14** 为安格洛昔 C。

化合物 **15**: 黄色结晶 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈红色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.53 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- α), 6.22 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- β), 6.64 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.63 (1H, s, H-5), 6.51 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 3.76 (2H, m, H-7), 2.74 (2H, td, J = 7.0, 3.0 Hz, H-8), 6.72 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-2'), 7.00 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6'), 6.90 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-5'), 4.32 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.22~4.01 (m, H-2'~6'), 5.13 (1H, d, J = 1.0 Hz, H-1''), 1.03 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 168.3 (C = O), 131.5 (C-1), 117.1 (C-2), 146.1 (C-3), 144.7 (C-4), 116.3 (C-5), 121.3 (C-6), 36.6 (C-7), 72.2 (C-8), 127.7 (C-1'), 115.2 (C-2'), 146.8 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.5 (C-5'), 123.2 (C-6'), 148.0 (C- α), 114.7 (C- β), 104.2 (C-1''), 76.2 (C-2''), 81.6 (C-3''), 70.6 (C-4''), 76.0 (C-5''), 62.4 (C-6''), 103.0 (C-1'''), 72.4 (C-2'''), 72.1 (C-3'''), 73.8 (C-4'''), 70.4 (C-5'''), 18.4 (C-6''')。以上数据与文献对比^[14], 确定化合物 **15** 为类叶升麻苷。

化合物 **16**: 无色丝毛状结晶 (石油醚-醋酸乙酯), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈淡红色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.53 (2H, m, H-2, 6), 7.35 (3H, m, H-3, 4, 5), 7.61 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.42 (2H, d, J = 16.0 Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 146.3 (C-1), 129.2 (C-2), 130.0 (C-3), 135.9 (C-4), 130.0 (C-5), 129.2 (C-6), 131.4 (C-7), 119.5 (C-8), 170.4 (C-9)。以上数据与文献对比^[15], 确定化合物 **16** 为桂皮酸。

化合物 **17**: 浅黄色结晶 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈紫红色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.07 (1H, brs, H-2), 7.01 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.75 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 7.53 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.25 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 3.84 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 127.9 (C-1), 116.5 (C-2), 150.5 (C-3), 149.4 (C-4), 116.5 (C-5), 123.9 (C-6), 146.7 (C-7), 111.7 (C-8), 174.1 (C-9), 56.5 (-OCH₃)。以上数据与文献对比^[16], 确定化合物 **17** 为阿魏酸。

化合物 **18**: 白色粉末 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈紫色斑点。(+) ESI-MS m/z : 781 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ :

5.53 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-1), 7.48 (1H, s, H-3), 3.11 (1H, m, H-5), 2.39 (1H, m, H-6a), 3.04 (1H, m, H-6b), 6.66 (1H, t, J = 15.0 Hz, H-7), 5.71 (1H, m, H-8), 2.73 (1H, m, H-9), 5.24 (1H, brd, J = 10.0 Hz, H-10a), 5.31 (1H, brd, J = 15.0 Hz, H-10b), 3.67 (3H, s, H-11), 4.63 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.11~3.32 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 3.61 (1H, m, H-6'a), 3.83 (1H, m, H-6'b), 5.43 (1H, d, J = 5.0 Hz, H-1''), 7.41 (1H, s, H-3''), 4.00 (1H, m, H-5''), 9.16 (1H, s, H-7''), 5.57 (1H, m, H-8''), 2.54 (1H, m, H-9''), 4.97 (1H, brd, J = 10.0 Hz, H-10'a), 5.01 (1H, brd, J = 20.0 Hz, H-10'b), 3.54 (3H, s, H-11''), 4.62 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'''), 3.11~3.32 (4H, m, H-2'''~5'''), 3.61 (1H, m, H-6'''a), 3.83 (1H, m, H-6'''b); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 97.8 (C-1), 154.2 (C-2), 103.8 (C-1'), 102.8 (C-1''), 78.3 (C-25), 78.9 (C-3), 78.1 (C-3'), 77.9 (C-5'), 78.6 (C-2'), 75.3 (C-4'), 74.2 (C-2''), 74.5 (C-4''), 74.4 (C-6), 74.1 (C-3''), 73.3 (C-20), 71.7 (C-12), 69.1 (C-5''), 65.7 (C-6'), 62.8 (C-5), 49.9 (C-9), 49.5 (C-13), 46.2 (C-7), 43.0 (C-8), 41.4 (C-22), 40.7 (C-10), 39.8 (C-4), 39.8 (C-1), 32.9 (C-28), 33.4 (C-11), 31.3 (C-15), 28.9 (C-2), 25.8 (C-27), 25.5 (C-16), 25.2 (C-26), 25.0 (C-21), 19.1 (C-6''), 18.5 (C-29), 18.1 (C-30)。以上数据与文献对比^[17], 确定化合物 **18** 为 (*E*)-aldosecologanin。

化合物 **19**: 白色结晶 (甲醇), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈紫色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.37 (1H, s, H-2), 7.35 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.73 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 151.4 (C-4), 146.0 (C-3), 123.8 (C-6), 123.8 (C-1), 117.7 (C-2), 115.7 (C-5)。以上数据与文献对比^[18], 确定化合物 **19** 为原儿茶酸。

化合物 **20**: 白色结晶 (氯仿), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇显色为紫红色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.36 (1H, m, H-6), 5.15 (1H, dd, J = 15.0, 8.5 Hz, H-22), 5.03 (1H, dd, J = 15.0, 8.5 Hz, H-23), 3.52 (1H, m, H-3), 1.04 (3H, m, H-19), 0.96 (3H, m, H-21), 0.84 (3H, m, H-29), 0.83 (3H, m, H-26), 0.81 (3H, m, H-27), 0.69 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 37.3 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.2 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.2 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.9 (C-14),

24.4 (C-15), 28.9 (C-16), 56.0 (C-17), 19.4 (C-19), 40.5 (C-20), 19.0 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.2 (C-24), 34.0 (C-25), 21.2 (C-26), 21.1 (C-27), 25.3 (C-28), 25.4 (C-29)。以上数据与文献对比^[19], 确定化合物 **20** 为豆甾醇。

化合物 **21**: 白色粉末 (氯仿)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.64 (2H, t, J = 6.5 Hz, -CH₂OH), 1.28~1.57 (58H, m, 29 $\times$ -CH₂-), 0.88 (3H, t, J = 6.5 Hz, -CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 63.1 (C-1), 32.8 (C-2), 25.7 (C-3), 29.4~29.7 (C-4~28), 31.9 (C-29), 22.7 (C-30), 14.1 (C-31)。以上数据与文献对比^[20], 确定化合物 **21** 为三十一烷醇。

化合物 **22**: 白色粉末 (氯仿), 硅胶 TLC 检识, 10%硫酸乙醇溶液显色呈紫红色斑点, 经与胡萝卜苷对照品共薄层, 在 3 种溶剂系统下 R_f 值均一致, 故确定化合物 **22** 为胡萝卜苷。

4 讨论

首次对四妙勇安汤水煎液中的化学成分进行系统分离和结构鉴定, 共得到 22 个化合物。经与文献比对, 推测化合物 **1**、**6**、**11**、**12**、**16**~**19**、**22** 来源于金银花^[21-22]; 化合物 **2**、**3**、**13**~**17**、**22** 来源于玄参^[4,12-13,23-24]; 化合物 **4**、**5**、**7**~**10**、**12**、**17**、**22** 来源于甘草^[25]; 化合物 **17**、**20**、**22** 来源于当归^[26]。本实验首次从四妙勇安汤中分离得到化合物 5(*S*)-5-carboxystrictosidine (**1**, 图 1), 该化合物系由 1 分子色氨酸和 1 分子裂环马钱素缩合而成, 属于单萜吲哚类生物碱。该类生物碱是由色胺和裂环马钱苷在 strictosidine 合成酶的催化下生成吲哚生物碱家族的共同前体 3- α -(*S*)-strictosidine, 再由该前体经重排, 衍生得到^[27]。该类成分多见于茜草科^[28]、夹竹桃科^[29]植物, 忍冬科植物中目前仅从葎子蕈属葎子蕈 *Triosteum pinnatifidum* Maxim. 中分离得到^[30]。经查阅文献, 四妙勇安汤组方药材中玄参、当归、甘草并没有色胺、裂环马钱苷的分离报道, 同时, 玄参科、伞形科、豆科植物中尚未发现有类似单萜吲哚类生物碱成分的报道。而组方药材金银花中含有裂环马钱苷, 且忍冬科植物葎子蕈属葎子蕈有对化合物 **1** 的分离报道^[21], 故化合物 **1** 由水煎过程中发生化学反应而生成可能性不大, 推测其来源于组方药材金银花。

四妙勇安汤组方药材之一的金银花来源于忍冬科植物忍冬, 其中含有多种环烯醚萜类化合物, 但与氨基酸相连而形成生物碱的环烯醚萜类化合物迄

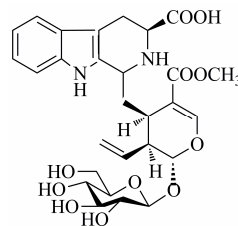


图 1 化合物 **1** 的结构

Fig. 1 Chemical structure of compound **1**

今未见报道。药理活性研究表明化合物 5(*S*)-5-carboxystrictosidine (**1**) 具有抗炎活性^[30]。该化合物同时也是许多具有良好药理活性成分的重要合成中间体, 被广泛用于单萜吲哚类生物碱的合成, 如利血平、钩藤碱、土的宁、长春胺、喜树碱等^[28]。上述研究结果丰富了四妙勇安汤化学成分内涵, 为进一步阐明其药效物质奠定了基础。

参考文献

- [1] 尤寅骏, 张建忠. 四妙勇安汤临床应用的研究进展 [J]. 浙江中医药大学学报, 2013, 37(7): 942-944.
- [2] 薛刚, 韩旭. 四妙勇安汤防治冠心病的研究进展 [J]. 湖南中医杂志, 2015, 31(4): 183-184.
- [3] Aimi N, Seki H, Sakai S. Synthesis of lyaloside, a prototypal β -carboline gluco indole alkaloid in Rubiaceae plants [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(9): 2588-2590.
- [4] Li Y M, Jiang S H, Gao W Y, et al. Iridoid glycosides from *Scrophularia ningpoensis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(1): 101-104.
- [5] 陈红, 肖永庆, 李丽, 等. 栀子化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(11): 1041-1043.
- [6] Xin X L, Liu Y F, Ye M, et al. Microbial transformation of glycyrrhetic acid by *Mucor polymorphosporus* [J]. *Planta Med*, 2006, 72(2): 156-161.
- [7] 肖世基, 郭大乐, 何达海, 等. 猕猴桃藤山柳化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(3): 383-387.
- [8] 张宁, 李春, 伊晓龙. 尾叶香茶菜化学成分研究 [J]. 中药材, 1998, 21(7): 347-349.
- [9] 孙精伟, 赵明波, 梁鸿, 等. 保元汤中黄酮类成分分离和结构鉴定 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 696-700.
- [10] 吴立军. 实用有机化合物光谱解析 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2009.
- [11] Junior G M V, Sousa C M D, Cavaleiro A L, et al. Phenolic derivatives from fruits of *Dipteryx lacunifera* ducke and evaluation of their antiradical activities [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(11): 2159-2167.
- [12] Chen B, Liu Y, Liu H W, et al. Iridoid and aromatic

- glycosides from *Scrophularia ningpoensis* Hemsl. and their inhibition of $[Ca^{2+}]$ increase induced by KCl [J]. *Chem Biodivers*, 2008, 5(9): 1723-1735.
- [13] Diaz A M, Abad M J, Fernandez L, *et al.* Phenylpropanoid glycosides from *Scrophularia scorodonia*: *In vitro* anti-inflammatory activity [J]. *Life Sci*, 2004, 74(20): 2515-2526.
- [14] 吴娟, 周先礼, 周小力, 等. 藏角蒿花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(1): 55-59.
- [15] 谢雪, 张宏达, 温建辉, 等. 桂枝茯苓胶囊化学成分研究 (VI) [J]. 中草药, 2016, 47(21): 3795-3797.
- [16] 韦玮, 徐鬼, 杨秀伟. 规范化种植川芎化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(15): 3017-3025.
- [17] Machda K, Sasaki H, Lijima T, *et al.* Studies on the constituents of *Lonicera* species. XVII. New iridoid glycosides of the stems and leaves of *Lonicera japonica* thumb [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(8): 1041-1044.
- [18] 袁胜浩, 卞金辉, 谢珍, 等. 大半边莲中酚酸类成分与抑菌活性研究 [J]. 中成药, 2013, 35(1): 170-172.
- [19] 孙珍, 李冷鸽, 阮珍珍, 等. 小蓟中甾体类化合物的分离及结构鉴定 [J]. 食品科学, 2012, 33(19): 124-127.
- [20] 高晓慧, 谢宁, 冯锋. 五层龙的化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(9): 1348-1351.
- [21] Huang X, Li Y, Su Y F, *et al.* Monoterpene indole alkaloids and monoterpene diglycosides from the roots of *Triosteum pinnatifidum* [J]. *Phytochem Lett*, 2014, 7: 30-34.
- [22] 宋亚玲, 倪付勇, 赵祎武, 等. 金银花化学成分研究进展 [J]. 中草药, 2014, 45(24): 3656-3664.
- [23] 胡瑛瑛, 黄真. 玄参的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 浙江中医药大学学报, 2008, 32(2): 268-270.
- [24] Hua J, Qi J, Yu B Y. Iridoid and phenylpropanoid glycosides from *Scrophularia ningpoensis* Hemsl and their α -glucosidase inhibitory activities [J]. *Fitoterapia*, 2014, 93(3): 67-73.
- [25] 惠寿年, 董阿玲. 国内对甘草化学成分的研究进展 [J]. 中草药, 1999, 30(4): 313-315.
- [26] 李曦, 张丽宏, 王晓晓, 等. 当归化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中药材, 2013, 36(6): 1023-1028.
- [27] Rueffer M, Nagakura N, Zenk M H. Strictosidine, the common precursor for monoterpene indole alkaloids with 3 α and 3 β configuration [J]. *Tetrahedron Lett*, 1978, 19(18): 1593-1596.
- [28] 王江恺, 刘建利. 钩藤属植物中吲哚生物碱的研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(4): 776-788.
- [29] 郭伶俐, 张于, 何红平, 等. 中国狗牙花中一个新单萜吲哚生物碱 [J]. 中国天然药物, 2012, 10(3): 226-229.
- [30] Aquino R, De Feo V, De Simone F, *et al.* Plant metabolites. New compounds and anti-inflammatory activity of *Uncaria tomentosa* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(2): 453-459.