

黄花三宝木中香豆素类成分研究

杨长水^{1,2,3}, 韩苏乔¹, 周童¹, 王星¹, 董小耘^{1,2*}, 卜平^{1,2}

1. 扬州大学医学院(转化医学研究院), 江苏 扬州 225001

2. 江苏省中西医结合老年病防治重点实验室, 江苏 扬州 225001

3. 国家中医药管理局胃癌毒邪论治重点研究室, 江苏 扬州 225001

摘要: 目的 对黄花三宝木 *Trigonostemon lutescens* 枝叶的 95%乙醇提取物中的化学成分进行研究。方法 利用硅胶柱色谱、MCI 和 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备型高效液相等色谱方法分离纯化, 结合理化性质和 MS、NMR 等波谱学数据对化学结构进行解析。结果 从黄花三宝木醋酸乙酯萃取物中发现并鉴定了 11 个化合物, 分别为 7 个香豆素类: 酸橙素烯醇(**1**)、水合橘皮内酯(**2**)、花椒毒素(**3**)、佛手柑内酯(**4**)、异茴芹内酯(**5**)、别异欧芹属素乙(**6**)、异去甲基呋喃羽叶芸香素(**7**); 2 个苯丙素糖苷: 3,4-dihydroxyallylbenzene-4-O-β-D-glucopyranoside (**8**)、1-O-β-D-glucopyranosyl-4-allylbenzene (**9**); 1 个苯乙醇类: 1-(2-ethylphenyl)-1,2-ethanediol (**10**); 1 个生物碱类: 8-hydroxy-3-methoxy-5H-pyrido [2,1-c] pyrazin-5-one (**11**)。结论 化合物**1~11** 均为首次从三宝木属植物中分离得到。

关键词: 黄花三宝木; 香豆素类; 苯丙素糖苷; 酸橙素烯醇; 水合橘皮内酯; 花椒毒素; 佛手柑内酯; 异茴芹内酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)24-5751-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.24.004

Study on coumarins of *Trigonostemon lutescens*

YANG Chang-shui^{1,2,3}, HAN Su-qiao¹, ZHOU Tong¹, WANG Xing¹, DONG Xiao-yun^{1,2}, BO Ping^{1,2}

1. Institute of Translational Medicine, Medical College, Yangzhou University, Yangzhou 225001, China

2. Jiangsu Key Laboratory of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine for Prevention and Treatment of Senile Diseases, Yangzhou University, Yangzhou 225001, China

3. Key Laboratory of Syndrome Differentiation and Treatment of Gastric Cancer of State Administration of Traditional Chinese Medicine, Yangzhou 225001, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in 95% ethanol aqueous extract of *Trigonostemon lutescens*. **Methods** The open silica gel, MCI, Sephadex LH-20 column chromatography, and the semi-preparative HPLC were used to isolate and purify the chemical constituents from the EtOAc fraction of *T. lutescens*. The structures of the isolates were elucidated by their physicochemical properties, NMR, and MS spectroscopic data, as well as comparison with literature data. **Results** Eleven compounds were isolated from the EtOAc fraction of the 95% aqueous EtOH extract of *T. lutescens*, and their structures were identified as seven coumarins, auraptenol (**1**), meranzin hydrate (**2**), xanthotoxin (**3**), bergapten (**4**), isoimpinellin (**5**), alloisoimperatorin (**6**), and isodemethylfuropinarine (**7**); Two phenylalanine glycosides, 3,4-dihydroxy allylbenzene-4-O-β-D-glucopyranoside (**8**) and 1-O-β-D-glucopyranosyl-4-allylbenzene (**9**); One phenylethanol, 1-(2-ethylphenyl)-1,2-ethanediol (**10**); One alkaloid, 8-hydroxy-3-methoxy-5H-pyrido [2,1-c] pyrazin-5-one (**11**). **Conclusion** All these compounds are isolated from the genus *Trigonostemon* for the first time.

Key words: *Trigonostemon lutescens* Y. T. Chang; coumarins; phenylalanine glycoside; auraptenol; meranzin hydrate; xanthotoxin; bergapten; isoimpinellin

黄花三宝木 *Trigonostemon lutescens* Y. T. Chang et J. Y. Liang 是大戟科(Euphorbiaceae)三宝木属 *Trigonostemon* Bl. 植物, 其主产于广西南部, 生长于石灰岩山地的灌木林中, 为广西特有药用植物^[1]。

收稿日期: 2018-04-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21502165); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20130439); 江苏省高校自然科学研究面上项目(13KJB360014); 中国博士后基金资助项目(2014M551671); 江苏省博士后基金资助项目(1401156C); 江苏省研究生培养创新工程项目(SJLX16_0605)

作者简介: 杨长水(1982—), 男, 博士, 硕士生导师, 主要从事中药与天然产物活性成分研究。Tel: (0514)87992233 E-mail: csyang@yzu.edu.cn
*通信作者 董小耘, 博士, 教授, 主要从事中药活性成分研究。E-mail: xydong@yzu.edu.cn

在我国和泰国，三宝木属植物是应用广泛的民间药^[2]，此属植物大多具有防腐、杀菌、止泻、化痰的功效^[3]。现代研究结果表明，三宝木属植物所含化学成分以萜类^[4]、生物碱类^[5]及菲类^[6]等化合物为主，具有抗肿瘤^[4]、抗病毒^[5]、抑菌^[7]、杀虫^[8]等药理活性，是一类值得深入研究与开发的药用植物资源。

前期化学研究表明，三宝木属植物中主要含有萜类^[9]和生物碱类^[10]成分，但香豆素或苯丙素类成分报道^[11]极少。为此，课题组通过多种色谱分离技术，继续对黄花三宝木进行了较系统的化学研究，从其枝叶中分离鉴定了 11 个化合物，分别为 7 个香

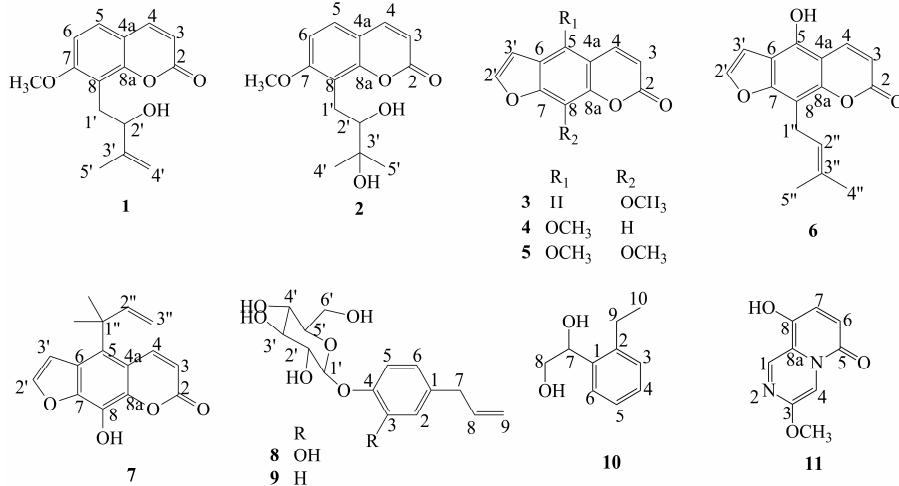


图 1 化合物 1~11 的结构

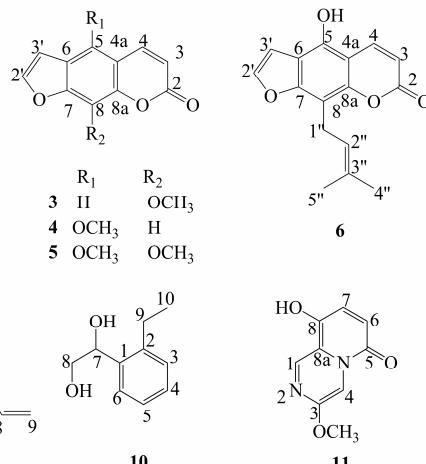
Fig. 1 Structures of compounds 1—11

1 仪器与材料

AVANCE 600 MHz 型核磁共振仪（德国 Bruker 公司）；Agilent MSD-Trap-XCT 低分辨质谱仪（美国 Agilent 公司）；LC3000 型半制备高效液相色谱仪（北京创新通恒科技有限公司）；HPLC 色谱柱为 YMC-Pack ODS-A (250 mm×10 mm, 5 μm)；DHG-9246A 型电热干燥箱（上海精宏实验设备有限公司）；KQ-500DE 型数控超声波清洗器（昆山禾创超声仪器有限公司型号）。Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech 公司)；MCI (75~150 μm, 北京元宝山色谱科技有限公司)；薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱用硅胶 (100~200 目, 青岛海洋化工有限公司)；石油醚、醋酸乙酯、二氯甲烷和 95% 乙醇等普通试剂均为分析纯，色谱甲醇（国药集团化学试剂有限公司），蒸馏水为实验室自制。

黄花三宝木于 2014 年 10 月份采于广西防城港，经广西中医药大学梁子宁教授鉴定为黄花三宝木

豆素类：酸橙素烯醇（auraptenol, **1**）、水合橘皮内酯（meranzin hydrate, **2**）、花椒毒素（xanthotoxin, **3**）、佛手柑内酯（bergapten, **4**）、异茴芹内酯（isoimpinellin, **5**）、别异欧芹属素乙（alloisoimperatorin, **6**）、异去甲基呋喃羽叶芸香素(isodemethylfuropinarine, **7**)；2 个苯丙素糖苷：3,4-dihydroxyallylbenzene-4-O-β-D-glucopyranoside (**8**)、1-O-β-D-glucopyranosyl-4-allylbenzene (**9**)；1 个苯乙醇类 1-(2-ethylphenyl)-1,2-ethanediol (**10**)；1 个生物碱类：8-hydroxy-3-methoxy-5H-pyrido [2,1-c] pyrazin-5-one (**11**)。所得化合物均是首次从三宝木属植物中分离得到，结构见图 1。



Trigonostemon lutescens Y. T. Chang et J. Y. Liang, 标本保存于扬州大学医学院药学系标本室 (No. CSY20141001)。

2 提取与分离

将 8 kg 干燥的黄花三宝木枝叶，粉碎成粗粉，用 50 L 的 95% 乙醇回流提取 3 次，每次 3 h，减压浓缩回收溶剂，得粗浸膏 380 g，加 10 倍量水混悬，依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次，分别回收萃取液，得到石油醚部位浸膏 64 g、醋酸乙酯部位浸膏 165 g、正丁醇部位浸膏 125 g。首先使用硅胶柱色谱对醋酸乙酯部位浸膏进行粗分，以石油醚-醋酸乙酯 (25:1→0:1) 梯度洗脱，得到 9 个组分 (Fr. 1~9)。本课题组前期已经对 Fr. 1~6 的浸膏做了细致的分离；本实验着重对 Fr. 7~9 极性中等的浸膏做化学成分分离。Fr. 7 经硅胶柱色谱，以石油醚-醋酸乙酯 (20:1→0:1) 梯度洗脱得到 6 个亚组分 (Fr. 7-1~7-6)；Fr. 7-2 经凝胶 100% 甲

醇脱色后, 再经半制备高效液相纯化得到化合物**1** (3.1 mg) 和**7** (5.1 mg); Fr. 7-4 经 MCI 柱色谱, 甲醇-水 (3:7→1:0) 梯度洗脱后, 再以石油醚-醋酸乙酯 (10:1) 的硅胶柱色谱等度洗脱, 得到化合物**4** (1.8 mg)。Fr. 8 经 MCI 柱色谱, 甲醇-水 (3:7→1:0) 脱色后, 以硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 8:1→2:1 为洗脱系统) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (以二氯甲烷-甲醇 1:1 为洗脱系统) 分离得到化合物**2** (8.1 mg) 和**3** (4.2 mg); Fr. 9 经 MCI 柱色谱分离, 甲醇-水 (3:7→1:0) 梯度洗脱, 得到 8 个亚组分 (Fr. 9-1~9-8)。Fr. 9-1 经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 15:1) 分离得到化合物**5** (6.0 mg)。Fr. 9-2 经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 12:1) 和反复半制备高效液相色谱 (甲醇-水系统) 纯化分离得到化合物**6** (7.6 mg)。Fr. 9-3 经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 8:1) 和半制备高效液相色谱 (甲醇-水 55:45) 分离得到化合物**8** (4.0 mg) 和**9** (2.8 mg)。Fr. 9-5 经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 3:1) 和半制备高效液相色谱 (甲醇-水 48:52) 分离得到化合物**10** (3.7 mg) 和**11** (2.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物1: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 261 [M+H]⁺, 分子式为 $C_{15}H_{16}O_4$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.63 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.35 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 6.25 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 4.90 (1H, s, H-4'a), 4.81 (1H, s, H-4'b), 4.35 (1H, m, H-2'), 3.94 (3H, s, 7-OMe), 3.19 (1H, dd, J = 13.2, 4.8 Hz, H-1'a), 3.11 (1H, dd, J = 13.2, 8.4 Hz, H-1'b), 1.90 (3H, s, 5'-Me); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 161.1 (C-2), 113.0 (C-3), 143.8 (C-4), 113.2 (C-4a), 127.0 (C-5), 107.3 (C-6), 160.6 (C-7), 115.0 (C-8), 153.5 (C-8a), 29.4 (C-1'), 75.3 (C-2'), 147.2 (C-3'), 110.5 (C-4'), 56.2 (7-OMe), 18.1 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物**1** 为 auraptenol。

化合物2: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 279 [M+H]⁺, 分子式为 $C_{15}H_{18}O_5$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.80 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.41 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.96 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 6.15 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 3.86 (3H, s, 7-OMe), 3.59 (1H, dd, J = 9.6, 3.0 Hz, H-2'), 2.96 (2H, m, H-1'), 1.22 (3H, s, H-4'), 1.20 (3H, s, H-5'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 163.9 (C-2), 113.2 (C-3), 146.6

(C-4), 114.5 (C-4a), 128.6 (C-5), 109.2 (C-6), 162.7 (C-7), 117.4 (C-8), 154.9 (C-8a), 26.4 (C-1'), 78.9 (C-2'), 74.3 (C-3'), 25.8 (C-4'), 25.6 (C-5'), 56.9 (C-OMe)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物**2** 为 meranzin hydrate。

化合物3: 白色粉末, ESI-MS m/z : 217 [M+H]⁺, 分子式为 $C_{12}H_8O_4$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.77 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.69 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.35 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3'), 6.37 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 4.30 (3H, s, 8-OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 160.7 (C-2), 115.0 (C-3), 144.5 (C-4), 116.7 (C-4a), 113.1 (C-5), 126.3 (C-6), 147.9 (C-7), 133.0 (C-8), 143.2 (C-8a), 146.9 (C-2'), 106.9 (C-3'), 61.5 (8-OMe)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物**3** 为 xanthotoxin。

化合物4: 白色粉末, ESI-MS m/z : 217 [M+H]⁺, 分子式为 $C_{12}H_8O_4$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.30 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-4), 7.81 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.29 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3'), 7.19 (1H, s, H-8), 6.30 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-3), 4.34 (3H, s, 5-OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 163.4 (C-2), 113.1 (C-3), 141.4 (C-4), 107.6 (C-4a), 151.5 (C-5), 114.4 (C-6), 160.2 (C-7), 94.4 (C-8), 154.1 (C-8a), 146.8 (C-2'), 106.5 (C-3'), 61.0 (5-OMe)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物**4** 为 bergapten。

化合物5: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 247 [M+H]⁺, 分子式为 $C_{13}H_{10}O_5$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 8.13 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.63 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.00 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3'), 6.29 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 4.17 (3H, s, 5-OMe), 4.17 (3H, s, 8-OMe); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 160.7 (C-2), 113.1 (C-3), 139.7 (C-4), 144.0 (C-4a), 144.5 (C-5), 115.1 (C-6), 150.3 (C-7), 128.5 (C-8), 107.9 (C-8a), 145.4 (C-2'), 105.3 (C-3'), 61.9 (8-OMe), 61.1 (5-OMe)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物**5** 为 isoimpinellin。

化合物6: 白色粉末, ESI-MS m/z : 271 [M+H]⁺, 分子式为 $C_{16}H_{14}O_4$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.20 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.83 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 6.97 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3'), 6.36 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 5.17 (1H, t, J = 6.6 Hz, H-2"), 3.76 (2H, d, J = 6.6 Hz, H-1"), 1.87 (3H, s, H-4"), 1.71 (3H, s,

$5''$ -Me); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 163.0 (C-2), 115.3 (C-3), 142.0 (C-4), 124.2 (C-4a), 130.2 (C-5), 126.9 (C-6), 147.8 (C-7), 114.0 (C-8), 143.9 (C-8a), 146.9 (C-2'), 107.0 (C-3'), 28.6 (C-1''), 123.9 (C-2''), 133.5 (C-3''), 25.9 (C-4''), 18.3 (C-5'')[。]以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 6 为 alloisoimperatorin。

化合物 7: 白色粉末, ESI-MS m/z : 271 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₆H₁₄O₄。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.60 (1H, d, J =10.2 Hz, H-4), 7.77 (1H, d, J =2.4 Hz, H-2'), 7.29 (1H, d, J =2.4 Hz, H-3'), 6.35 (1H, dd, J =17.4, 10.8 Hz, H-2''), 6.24 (1H, d, J =10.2 Hz, H-3), 5.09 (1H, d, J =10.8 Hz, H-3'a), 4.95 (1H, d, J =17.4 Hz, H-3'b), 1.72 (6H, s, 1''-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 163.0 (C-2), 111.7 (C-3), 147.3 (C-4), 115.7 (C-4a), 133.1 (C-5), 125.8 (C-6), 148.7 (C-7), 128.5 (C-8), 143.6 (C-8a), 146.7 (C-2'), 109.5 (C-3'), 45.2 (C-1''), 152.1 (C-2''), 112.4 (C-3''), 32.9 (1''-CH₃×2)[。]以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 7 为 isodemethylfuropinarine。

化合物 8: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 313 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₅H₂₀O₇。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.96 (1H, d, J =8.4 Hz, H-2), 6.55 (1H, d, J =1.8 Hz, H-5), 6.42 (1H, dd, J =8.4, 1.8 Hz, H-6), 5.82 (1H, m, H-8), 4.91 (2H, m, H-9), 4.59 (1H, d, J =7.2 Hz, H-1'), 3.71 (2H, m, H-6'), 3.29~3.38 (4H, m, H-2'~5'), 3.15 (2H, d, J =6.6 Hz, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 137.3 (C-1), 115.7 (C-2), 145.9 (C-3), 150.4 (C-4), 119.2 (C-5), 119.9 (C-6), 40.9 (C-7), 139.4 (C-8), 118.2 (C-9), 105.0 (C-1'), 75.1 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.7 (C-6')[。]以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 8 为 3,4-dihydroxyallylbenzene-4-O- β -D-glucopyranoside。

化合物 9: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 297 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₅H₂₀O₆。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.11 (2H, d, J =7.8 Hz, H-2, 6), 7.04 (2H, d, J =8.4 Hz, H-3, 5), 5.95 (1H, m, H-8), 5.04 (2H, m, H-9), 4.59 (1H, d, J =7.2 Hz, H-1'), 3.90 (1H, d, J =12.0 Hz, H-6'a), 3.71 (1H, dd, J =12.0, 5.4 Hz, H-6'b), 3.41~3.54 (4H, m, H-2'~5'), 3.34 (2H, d, J =6.6 Hz, H-7); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 157.7 (C-1), 118.0 (C-2), 130.6 (C-3), 135.4 (C-4), 130.6 (C-5), 118.0 (C-6), 40.5 (C-7), 139.4 (C-8), 115.8

(C-9), 102.7 (C-1'), 74.0 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.7 (C-6')[。]以上数据与文献报道^[20], 故鉴定化合物 9 为 1-O- β -D-glucopyranosyl-4-allylbenzene。

化合物 10: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 167 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₀H₁₄O₂。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.24 (2H, overlapped, H-4, 6), 7.18 (1H, d, J =7.2 Hz, H-3), 7.12 (1H, d, J =7.2 Hz, H-5), 4.67 (1H, t, J =5.4 Hz, H-7), 3.62 (2H, d, J =5.6 Hz, H-8), 2.66 (2H, q, J =7.8 Hz, H-9), 1.24 (3H, t, J =7.8 Hz, H-10); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 145.7 (C-1), 143.5 (C-2), 129.4 (C-3), 128.2 (C-4), 127.1 (C-5), 124.9 (C-6), 76.2 (C-7), 69.0 (C-8), 30.0 (C-9), 16.4 (C-10)[。]以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 10 为 1-(2-ethylphenyl)-1,2-ethanediol。

化合物 11: 白色粉末, ESI-MS m/z : 193 [M+H]⁺, 分子式为 C₉H₈N₂O₃。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.84 (1H, d, J =9.0 Hz, H-7), 7.09 (1H, s, H-1), 6.75 (1H, s, H-4), 6.18 (1H, d, J =9.0 Hz, H-6), 3.89 (3H, s, 3-OMe); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 164.3 (C-1), 153.4 (C-3), 151.6 (C-4), 147.3 (C-5), 146.3 (C-6), 112.6 (C-7), 110.0 (C-8), 104.1 (C-8a), 56.9 (3-OMe)[。]以上数据和文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 11 为 8-hydroxy-3-methoxy-5H-pyrido[2,1-c]pyrazin-5-one。

4 讨论

本研究报道了从广西产三宝木属植物黄花三宝木的枝叶 95%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部分分离得到的 11 个化合物, 所有化合物均为首次从该属植物分离得到。化合物 1~7 为香豆素类, 化合物 8、9 为苯丙素糖苷类, 丰富了三宝木属化学成分的类别, 为进一步开发和利用三宝木属植物资源提供了物质基础和科学依据。

参考文献

- [1] 覃海宁, 刘 演. 广西植物名录 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [2] Tempeam A, Thasana N, Dawornkricharut A, et al. In vitro cytotoxicity of some thai medicinal plants anddaphnane diterpenoid from *Trigonostemon redioides* [J]. *Mahidol U J Pharm Sci*, 2002, 29(3/4): 25~31.
- [3] 岑长春, 刘景龙, 张卫丽, 等. 三宝木属植物化学成分和药理活性研究进展 [J]. 海南师范大学学报, 2009, 22(4): 436~440.
- [4] Yang B, Meng Z Q, Li Z L, et al. Three daphnane

- diterpenoids from *Trigonostemon xyphophylloides* [J]. *Phytochem Lett*, 2015, 11(1): 270-274.
- [5] Li S F, Zhang Y, Li Y, et al. β-Carboline alkaloids from the leaves of *Trigonostemon lii* Y. T. Chang [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2012, 22(6): 2296-2299.
- [6] Zhu Q, Tang C P, Ke C Q, et al. Constituents of *Trigonostemon chinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(1): 40-44.
- [7] 余丽, 梅文莉, 左文健, 等. 剑叶三宝木枝条中的抗菌活性成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2013, 24(3): 591-593.
- [8] Jayasuriya H, Zink D L, Borris R P, et al. Rediocides B-E, potent insecticides from *Trigonostemon reidioides* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(2): 228-231.
- [9] 杨长水, 韩苏乔, 沈新宇, 等. 黄花三宝木枝叶的化学成分研究 [J]. 中成药, 2017, 39(7): 1427-1430.
- [10] Ma S S, Mei W L, Guo Z K, et al. Two new types of bisindole alkaloid from *Trigonostemon lutescens* [J]. *Org Lett*, 2013, 15(7): 1492-1495.
- [11] Tempeam A, Thasana N, Pavaro C, et al. A new cytotoxic daphnane diterpenoid, Rediocide G, from *Trigonostemon reidioides* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(10): 1321-1323.
- [12] Barik B R, Dey A K, Das P C, et al. Coumarins of *Murraya exotica*-absolute configuration of auraptenol [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(3): 792-794.
- [13] Zhou P, Takaishi Y, Duan H, et al. Coumarins and bicoumarin from *Ferula sumbul*: Anti-HIV activity and inhibition of cytokine release [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(6): 689-697.
- [14] 杨槐, 周勤梅, 彭成, 等. 益母草香豆素类化学成分与抗血小板聚集活性 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(22): 4356-4359.
- [15] Ngwendson J N, Bedir E, Efange S M, et al. Constituents of *Peucedanum zenkeri* seeds and their antimicrobial effects [J]. *Pharmazie*, 2003, 58(8): 587-589.
- [16] 刘韶, 章伟, 何桂霞, 等. 单面针茎化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(5): 571-573.
- [17] 张新勇, 向仁德. 蛇床子化学成分的研究 [J]. 中草药, 1997, 28(10): 588-590.
- [18] Murray R D H, Jorge Z D, Boag D M. Claisen rearrangements-XIV. Synthesis of the coumarin, benahorin and revision of the structure of marmelide [J]. *Tetrahedron*, 1984, 40(24): 5225-5227.
- [19] Ly T N, Yamauchi R, Shimoyamada M, et al. Isolation and structural elucidation of some glycosides from the rhizomes of smaller galanga (*Alpinia officinarum* Hance) [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(17): 4919-4924.
- [20] Ryuichi H, Derville M X D. Glycoside from *Pinus contorta* needles [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16(10), 1587-1590.
- [21] Yayli N. Isolation and characterization of dibenzoated aromatic compounds [J]. *Turkish J Chem*, 1993, 17: 208-214.
- [22] Cheng F, Li A, Wang J Z. A new alkaloid from *Solanum cathayanum* [J]. *Chin Chem Lett*, 2008, 19(1): 68-70.