

尖齿臭茉莉的化学成分及其自由基清除活性研究

闵欢^{1,2}, 赵志敏³, 郭未艳³, 杨得坡³, 成金乐^{2*}

1. 广州中医药大学 中药资源科学与工程研究中心, 广东 广州 510006

2. 中山中智药业集团有限公司, 广东 中山 528437

3. 中山大学药学院, 广东 广州 510006

摘要: **目的** 研究尖齿臭茉莉 *Clerodendrum lindleyi* 根和茎的化学成分及其体外自由基清除活性。**方法** 采用多种柱色谱技术进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据进行结构鉴定; 并采用 DPPH 法对分得的化合物进行体外自由基清除活性测试。**结果** 从尖齿臭茉莉中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为白桦脂酸 (1)、单乙酰马蒂罗苷 (2)、4''-O-乙酰马蒂罗苷 (3)、赆桐苷 A (4)、3'', 4''-O-乙酰马蒂罗苷 (5)、洋丁香苷 (6)、木栓酮 (7)、粘霉烯醇 (8)、蒲公英萜醇 (9)、钩大青酮 (10)、海通酮 E (11)、(24S)-乙基胆甾-5, 22, 25-三烯-3 β -醇 (12)、hedytol C 4''-O- β -D-glucopyranoside (13)。化合物 1~6 从根中分离得到, 7~13 从茎中分离得到。化合物 1~12 显示了不同程度的 DPPH 清除活性。**结论** 化合物 1~13 均为首次从该植物中分离得到, 化合物 13 为首次从该属植物中分离得到。分离得到的苯乙醇苷类、萜类及甾醇类成分均具有一定的 DPPH 清除作用, 其中苯乙醇苷类成分 4''-O-乙酰马蒂罗苷、单乙酰马蒂罗苷和洋丁香苷活性最为显著。

关键词: 尖齿臭茉莉; 苯乙醇苷; 自由基清除活性; hedytol C 4''-O- β -D-glucopyranoside; 4''-O-乙酰马蒂罗苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2012)06-1050-07

Chemical constituents of *Clerodendrum lindleyi* and their free radical scavenging activities

MIN Huan^{1,2}, ZHAO Zhi-min³, GUO Wei-yan³, YANG De-po³, CHENG Jin-le²

1. Research Center of Chinese Medicinal Resource Science and Engineering, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

2. Zhongzhi Chinese Medicine Co., Ltd., Zhongshan 528437, China

3. School of Pharmaceutical Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the roots and stems of *Clerodendrum lindleyi* and their *in vitro* activities of DPPH free radical scavenging. **Methods** The constituents were isolated and purified by various column chromatographic techniques and their structures were identified on the basis of their physicochemical and spectral data. Free radical scavenging activity of the isolated constituents was investigated *in vitro* using the DPPH assay. **Results** Thirteen constituents were isolated from *C. lindleyi* and identified as betulinic acid (1), monoacetylmartinoside (2), 4''-O-acetylmartinoside (3), clerodenoside A (4), 3'', 4''-O-acetylmartinoside (5), acteoside (6), friedelin (7), glutinol (8), taraxerol (9), uncinatone (10), mandarone E (11), (24S)-24-ethylcholesta-5, 22, 25-trien-3 β -ol (12), and hedytol C 4''-O- β -D-glucopyranoside (13). Compounds 1—6 were obtained from the roots and 7—13 were from the stems. Bioassay indicated that compounds 1—12 had different free radical scavenging activities. **Conclusion** Compounds 1—13 are all obtained from *C. lindleyi* for the first time. Compound 13 is obtained from the plants in *Clerodendrum* Linn. for the first time. Phenylethanoid glycosides, diterpenoids, triterpenoids, and sterol obtained show different free radical scavenging activities. Phenylethanoid glycosides 4''-O-acetylmartinoside, monoacetylmartinoside, and acteoside exhibit the most significant activity.

Key words: *Clerodendrum lindleyi* Decne. ex Planch.; phenylethanoid glycoside; free radical scavenging activity; hedytol C 4''-O- β -D-glucopyranoside; 4''-O-acetylmartinoside

尖齿臭茉莉 *Clerodendrum lindleyi* Decne. ex Planch. 为马鞭草科大青属植物^[1], 为岭南名优中药 “石岐外感茶” 中的处方药材, 并收载于《广东省中药材标准》^[2]。该药材系民间草药, 主产于浙江、

收稿日期: 2012-02-28

基金项目: 中山市第二批产学研结合专项资金项目 (2011CX004); 中国博士后科学基金资助项目 (2011M501368)

作者简介: 闵欢 (1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。Tel: 13416371962 E-mail: minhuan8681@163.com

*通讯作者 成金乐 Tel: (0760)85312928 E-mail: gdcjl9@126.com

江苏、安徽、江西、湖南、广东、广西、贵州和云南等地的海拔 2 800 m 以下的山坡、沟边、杂木林或路边^[3]。性平，味微苦，归肝、脾、肾经，有祛风除湿、利水消肿的功效，主要用于风湿骨痛、脚气水肿、支气管炎、高血压症，也可用于湿疹疥疮、皮肤瘙痒等皮肤疾病^[1]。目前国内外尚未见尖齿臭茉莉化学成分及药理活性的相关报道。本实验从尖齿臭茉莉的根和茎中分离得到 13 个化合物，分别鉴定为白桦脂酸 (betulinic acid, **1**)、单乙酰马蒂罗苷 (monoacetylmartinoside, **2**)、4''-O-乙酰马蒂罗苷 (4''-O-acetylmartynoside, **3**)、赆桐苷 A (clerodenoside A, **4**)、3'', 4''-O-乙酰马蒂罗苷 (3'', 4''-O-acetylmartynoside, **5**)、洋丁香苷 (acteoside, **6**)、木栓酮 (friedelin, **7**)、粘霉烯醇 (glutinol, **8**)、蒲公英萜醇 (taraxerol, **9**)、钩头青酮 (uncinatone, **10**)、海通酮 E (mandarone E, **11**)、(24S)-乙基胆甾-5, 22, 25-三烯-3 β -醇 [(24S)-ethylcholesta-5, 22, 25-trien-3 β -ol, **12**]、hedyotol C 4''-O- β -D-glucopyranoside (**13**)。化合物 **1**~**13** 均为首次从该植物中分离得到，化合物 **13** 为首次从该属植物中分离得到。分离得到的苯乙醇苷类、萜类及甾醇类成分均具有一定的 DPPH 清除作用，其中苯乙醇苷类成分活性最为显著。

1 仪器和材料

核磁共振波谱仪 (NMR) (AvanceIII 400 MHz 型, Burker 公司), TMS 为内标; 液相色谱电喷雾质谱联用仪 (LC-ESI-MS) (TSQ Quantum 型, 美国 Finnigan 公司); 低分辨电子轰击质谱仪 (EI-MS) (DSQ 型, Thermo 公司); 高分辨飞行时间质谱 (型号: LCMS-IT-TOF, Shimadzu 公司); 电子分析天平 (BL-2200H 型, Shimadzu 公司); 数字显示显微熔点测定仪 (X-4 型, 北京泰克仪器有限公司); 傅里叶变换红外光谱仪 (IR) (Tensor 37 型, 德国 Bruker 公司); 双光束紫外可见分光光度计 (UV) (TU-1901 型, 北京普析通用仪器有限责任公司); 自动精密旋光仪 (Perkin Elmer 341 型, 美国); 制备高效液相色谱系统 (HPLC) (Waters 600 pump, Waters 600 controller, Waters 2487 Dual λ Absorbance Detector, N-2000 工作站)。大孔吸附树脂 (HP-20 型, 日本三菱化学树脂公司); 葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20 型, Pharmacia 公司); 反相硅胶填料 (ODS) (Cosmosil75 C₁₈-OPN 型, 日本); 柱色谱硅胶 (300~400 目, 青岛海洋化工厂); 薄层色谱 (TLC) 硅胶 G (青岛海洋化工厂); HPLC 用试剂为色谱级

(Merck 公司); 其他试剂均为分析纯 (天津百世化工有限公司)。酶标仪 (Tecan M1000 型, 瑞士); 二苯代苦味酰基自由基 (阿拉丁试剂有限公司); VC (分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)。

实验用药材采自广东省中山市西区广丰工业大道河边, 经华南植物研究所叶华谷教授鉴定为马鞭草科赆桐属植物尖齿臭茉莉 *Clerodendrum lindleyi* Decne. ex Planch., 标本存放于中山中智药业集团技术中心实验室。

2 提取与分离

干燥尖齿臭茉莉根 1.2 kg, 粉碎, 95%乙醇回流提取 3 次, 滤过, 合并滤液并减压回收溶剂得浸膏 174.0 g, 浸膏经水分散后依次用正己烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 减压回收溶剂后得正己烷萃取物 6.0 g, 醋酸乙酯萃取物 13.7 g, 正丁醇萃取物 18.7 g 和水层浸膏 133.2 g。醋酸乙酯萃取物经反复硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇洗脱), 再经 Sephadex LH-20 柱色谱, 反相硅胶柱色谱和半制备 HPLC 分离, 得到化合物 **1** (5.6 mg)、**2** (20.3 mg)、**3** (20.0 mg)、**4** (18.0 mg) 和 **5** (11.2 mg)。正丁醇萃取物经大孔树脂柱色谱分离后再经硅胶柱色谱分离 (氯仿-甲醇洗脱) 和半制备 HPLC 分离, 得化合物 **6** (81.8 mg)。

干燥尖齿臭茉莉茎 6.8 kg, 粉碎, 乙醇冷浸提取 3 次, 滤过, 合并滤液并减压回收溶剂得浸膏 405.3 g, 浸膏经水分散后依次用正己烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 减压回收溶剂得正己烷萃取物 36.9 g, 醋酸乙酯萃取物 16.3 g, 正丁醇萃取物 110.8 g 和水层浸膏 240.3 g。正己烷萃取物经反复硅胶柱色谱 (正己烷-醋酸乙酯洗脱), 再经 Sephadex LH-20 柱色谱、半制备 HPLC 和重结晶纯化得化合物 **7** (118.4 mg)、**8** (20.2 mg)、**9** (20.0 mg)、**10** (74.1 mg)、**11** (3.8 mg) 和 **12** (47.0 mg)。正丁醇萃取物经大孔树脂柱色谱, 硅胶柱色谱 (醋酸乙酯-甲醇洗脱), 反相硅胶柱色谱和半制备 HPLC 分离, 得化合物 **13** (4.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状结晶 (甲醇), mp 251~253 °C。 $[\alpha]_D^{20}$ -7.2 (c 0.06, 氯仿)。UV $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 380, 283, 270, 241。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 434 (-OH), 2 928, 2 858, 2 364, 1 632, 1 460。EI-MS m/z : 456 [M]⁺ (13), 423 (14), 248 (30), 207 (43), 189 (100), 175 (30), 135 (33), 95 (26), 55 (15), 结合氢谱、碳谱推测其分子式为 C₃₀H₄₈O₃。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.74 (1H, d,

$J = 1.2$ Hz, H-29a), 4.61 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-29b), 3.42 (1H, dd, $J = 8.0, 16.0$ Hz, H-7a), 3.20 (1H, dd, $J = 4.0, 12.0$ Hz, H-3), 3.01 (1H, m, H-18), 2.89 (1H, dd, $J = 8.0, 16.0$ Hz, H-7b), 2.28 (1H, m, H-16a), 2.21 (1H, m, H-13), 2.04 (1H, $J = 8.0, 24.0$ Hz, H-2a), 1.98 (1H, m, H-22a), 1.96 (1H, m, H-15a), 1.89 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-11a), 1.68 (1H, m, H-12a), 1.69 (3H, s, H-30), 1.68 (1H, m, H-1a), 1.62 (1H, s, H-19), 1.61 (1H, m, H-2a), 1.54 (1H, m, H-21a), 1.53 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6a), 1.50 (1H, m, H-22b), 1.44 (1H, dd, $J = 4.0, 16.0$ Hz, H-11b), 1.43 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-16b), 1.41 (1H, m, H-15b), 1.38 (1H, m, H-6b), 1.26 (1H, s, H-9), 1.24 (1H, m, H-21b), 1.06 (1H, m, H-12b), 0.98 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-23), 0.93 (1H, m, H-1b), 0.83 (3H, s, H-25), 0.76 (3H, s, H-24), 0.68 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 180.6 (28-COOH), 150.6 (C-20), 109.9 (C-29), 79.2 (C-3), 56.5 (C-17), 55.6 (C-5), 50.7 (C-9), 49.5 (C-19), 47.1 (C-18), 42.6 (C-14), 40.9 (C-8), 39.1 (C-4), 38.9 (C-1), 38.6 (C-13), 37.4 (C-10), 37.2 (C-22), 34.5 (C-7), 32.4 (C-16), 30.8 (C-15), 29.9 (C-21), 28.2 (C-23), 27.6 (C-2), 25.7 (C-12), 21.1 (C-11), 19.6 (C-30), 18.5 (C-6), 16.3 (C-26), 16.2 (C-25), 15.5 (C-24), 14.9 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为白桦脂酸。

化合物 **2**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -67.9$ (c 0.10, 氯仿)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 287, 329。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 447(-OH), 2 932, 2 067, 1 633, 1 596, 1 516, 1 460 (苯环)。ESI-MS m/z : 693 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 结合氢谱、碳谱可推测其分子式为 $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{O}_{16}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 数据见表 1, $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为单乙酰马蒂罗昔。

化合物 **3**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -47.5$ (c 0.09, 氯仿)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 288, 331。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 457 (-OH), 2 935, 1 712 (C=O), 1 635, 1 595, 1 516, 1 460 (苯环)。ESI-MS m/z : 693 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 结合氢谱、碳谱推测其分子式为 $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{O}_{16}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 数据见表 1, $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 4"-O-乙酰马蒂罗昔。

化合物 **4**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -61.4$ (c 0.04, 氯仿)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 288, 330。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 458 (-OH), 2 935, 1 636, 1 595, 1 517, 1 461 (苯环)。ESI-MS m/z :

735 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 759 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 结合氢谱、碳谱推测其分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{O}_{17}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 数据见表 1, $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为赧桐昔 A。

化合物 **5**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -39.3$ (c 0.06, 氯仿)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 288, 331。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 456(-OH), 2 930, 1 638, 1 517, 1 460(苯环)。ESI-MS m/z : 735 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 759 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 结合氢谱、碳谱可推定其分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{O}_{17}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 数据见表 1, $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为 3", 4"-O-乙酰马蒂罗昔。

化合物 **6**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -120.4$ (c 0.08, 氯仿)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 288, 331。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 429(-OH), 2 932, 1 697(C=O), 1 632, 1 521, 1 450(苯环)。ESI-MS m/z : 623 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 647 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 结合氢谱、碳谱可推测其分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_{15}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 数据见表 1, $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为洋丁香昔。

化合物 **7**: 白色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 256~258 °C。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -18.8$ (c 0.07, 氯仿)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 269, 262, 240。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 457, 2 927, 2 867, 2 362, 1 715 (C=O), 1 461。EI-MS m/z : 426 $[\text{M}]^+$ (24), 302 (18), 273 (52), 163 (48), 123 (75), 109 (54), 95 (100), 81 (47), 结合氢谱、碳谱可推测其分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.23 (1H, m, H-4), 1.94 (2H, m, H-1), 1.76 (2H, m, H-6), 1.72 (2H, m, H-2), 1.54 (2H, m, H-16), 1.53 (2H, m, H-22), 1.53 (1H, s, H-18), 1.52 (1H, m, H-10), 1.45 (2H, m, H-11), 1.38 (1H, m, H-8), 1.33 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-12), 1.28 (2H, m, H-15), 1.17 (3H, s, H-28), 1.04 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, d, $J = 2.8$ Hz, H-26), 0.99 (3H, s, H-30), 0.94 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, d, $J = 4.0$ Hz, H-23), 0.86 (2H, s, H-7), 0.87 (3H, s, H-25), 0.71 (3H, s, H-24); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 22.4 (C-1), 41.6 (C-2), 213.2 (C-3), 58.3 (C-4), 42.2 (C-5), 41.4 (C-6), 18.4 (C-7), 53.2 (C-8), 37.6 (C-9), 59.6 (C-10), 35.8 (C-11), 30.6 (C-12), 39.8 (C-13), 38.4 (C-14), 32.6 (C-15), 36.2 (C-16), 30.1 (C-17), 43.0 (C-18), 35.5 (C-19), 28.3 (C-20), 32.9 (C-21), 39.4 (C-22), 6.9(C-23), 14.8 (C-24), 18.1 (C-25), 20.4 (C-26), 18.8 (C-27), 32.2 (C-28), 35.1 (C-29), 31.9 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为木栓酮。

化合物 **8**: 无色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 211~

表1 化合物2~6的¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) 数据
Table 1 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) data of compounds 2—6

碳位	2	3	4	5	6
agly					
2	6.73 (1H, d, <i>J</i> =1.6 Hz)	6.73 (1H, d, <i>J</i> =2.0 Hz)	6.73 (1H, d, <i>J</i> =2.0 Hz)	6.73 (1H, d, <i>J</i> =2.0 Hz)	6.70 (1H, d, <i>J</i> =2.0 Hz)
5	6.81 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)	6.82 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)	6.82 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)	6.82 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)	6.71 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)
6	6.69 (1H, dd, <i>J</i> =1.6, 8.0 Hz)	6.69 (1H, dd, <i>J</i> =2.0, 8.0 Hz)	6.69 (1H, dd, <i>J</i> =2.0, 8.0 Hz)	6.69 (1H, dd, <i>J</i> =2.0, 8.0 Hz)	6.57 (1H, dd, <i>J</i> =2.0, 8.0 Hz)
7	2.82 (2H, m)	2.82 (2H, m)	2.82 (2H, m)	2.82 (2H, m)	2.79 (2H, m)
8	4.06 (1H, m)	4.07 (1H, m)	4.06 (1H, m)	4.07 (1H, m)	4.06 (1H, m)
	3.74 (1H, m)	3.75 (1H, m)	3.75 (1H, m)	3.75 (1H, m)	3.74 (1H, m)
-OCH ₃	3.81 (3H, s)	3.81 (3H, s)	3.81 (3H, s)	3.81 (3H, s)	—
ester moiety					
2	7.20 (1H, d, <i>J</i> =1.6 Hz)	7.20 (1H, d, <i>J</i> =2.0 Hz)	7.20 (1H, d, <i>J</i> =2.0 Hz)	7.22 (1H, d, <i>J</i> =2.0 Hz)	7.09 (1H, d, <i>J</i> =2.0 Hz)
3	6.82 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)	6.83 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)	6.81 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)	6.83 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)	6.80 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)
6	7.08 (1H, dd, <i>J</i> =1.6, 8.0 Hz)	7.11 (1H, dd, <i>J</i> =2.0, 8.0 Hz)	7.09 (1H, dd, <i>J</i> =2.0, 8.0 Hz)	7.12 (1H, dd, <i>J</i> =2.0, 8.0 Hz)	6.97 (1H, dd, <i>J</i> =2.0, 8.0 Hz)
7	7.66 (1H, d, <i>J</i> =16.0 Hz)	7.67 (1H, d, <i>J</i> =16.0 Hz)	7.68 (1H, d, <i>J</i> =16.0 Hz)	7.68 (1H, d, <i>J</i> =16.0 Hz)	7.60 (1H, d, <i>J</i> =16.0 Hz)
8	6.38 (1H, d, <i>J</i> =16.0 Hz)	6.38 (1H, d, <i>J</i> =16.0 Hz)	6.39 (1H, d, <i>J</i> =16.0 Hz)	6.40 (1H, d, <i>J</i> =16.0 Hz)	6.30 (1H, d, <i>J</i> =16.0 Hz)
-OCH ₃	3.88 (3H, s)	3.88 (3H, s)	3.88 (3H, s)	3.88 (3H, s)	—
Glc					
1'	4.37 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)	4.38 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)	4.36 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)	4.38 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)	4.38 (1H, d, <i>J</i> =8.0 Hz)
2'	3.54 (1H, m)	3.56 (1H, m)	3.55 (1H, m)	3.55 (1H, m)	3.53 (1H, m)
3'	3.81 (1H, m)	3.89 (1H, m)	3.81 (1H, m)	3.88 (1H, m)	3.83 (1H, m)
4'	4.93 (1H, m)	4.97 (1H, m)	4.98 (1H, m)	4.98 (1H, m)	4.95 (1H, m)
5'	3.40 (1H, m)	3.44 (1H, m)	3.46 (1H, m)	3.47 (1H, m)	3.41 (1H, m)
6'	3.64 (1H, m)	3.64 (1H, m)	3.64 (1H, m)	3.65 (1H, m)	3.63 (1H, m)
	3.55 (1H, m)	3.55 (1H, m)	3.56 (1H, m)	3.56 (1H, m)	3.54 (1H, m)
Rha					
1''	5.18 (1H, d, <i>J</i> =1.6 Hz)	5.38 (1H, d, <i>J</i> =1.3 Hz)	5.19 (1H, d, <i>J</i> =1.6 Hz)	5.40 (1H, d, <i>J</i> =1.4 Hz)	5.20 (1H, d, <i>J</i> =1.6 Hz)
2''	3.92 (1H, m)	3.91 (1H, m)	5.34 (1H, m)	5.14 (1H, m)	3.73 (1H, m)
3''	3.64 (1H, m)	3.67 (1H, m)	3.64 (1H, m)	3.86 (1H, m)	3.60 (1H, m)
4''	4.89 (1H, m)	4.82 (1H, m)	4.97 (1H, m)	4.77 (1H, m)	3.34 (1H, m)
5''	3.57 (1H, m)	3.77 (1H, m)	3.44 (1H, m)	3.78 (1H, m)	3.57 (1H, m)
6''	1.12 (3H, d, <i>J</i> =6.4 Hz)	1.03 (3H, d, <i>J</i> =6.0 Hz)	1.13 (3H, d, <i>J</i> =6.4 Hz)	1.04 (3H, d, <i>J</i> =6.4 Hz)	1.11 (1H, d, <i>J</i> =6.1 Hz)
2''-COCH ₃	—	—	1.97 (3H, s)	—	—
3''-COCH ₃	2.08 (3H, s)	—	2.06 (3H, s)	1.67 (3H, s)	—
4''-COCH ₃	—	1.69 (3H, s)	—	2.09 (3H, s)	—

212 °C。[α]_D²⁰+63.3 (*c* 0.05, 氯仿)。UV λ_{max}^{CHCl₃} (nm): 321, 274, 241。IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 459 (-OH), 2 930, 2 867, 1 640 (C=C), 1 459, 1 384, 1 103。EI-MS *m/z*: 426 [M]⁺ (5), 274 (100), 259 (83), 205 (24), 173 (14), 137 (27), 134 (35), 109 (20), 95 (26), 69 (15), 结合氢谱、碳谱推测其分子式为 C₃₀H₅₀O。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.63 (1H, brs, H-6), 3.46 (1H, brs, H-3), 2.01 (1H, m, H-10), 1.97 (1H, m, H-7a), 1.86 (1H, m, H-7b), 1.85 (1H, m, H-2a), 1.70 (1H, m, H-2b), 1.57

(1H, m, H-18), 1.56 (1H, m, H-16a), 1.55 (1H, m, H-11a), 1.53 (1H, m, H-1a), 1.52 (1H, m, H-16b), 1.48 (1H, m, H-15a), 1.47 (1H, m, H-1b), 1.39 (1H, m, H-22b), 1.38 (1H, m, H-19a), 1.38 (1H, m, H-21a), 1.37 (1H, m, H-11b), 1.36 (1H, m, H-12), 1.27 (1H, m, H-15b), 1.26 (1H, m, H-21b), 1.26 (1H, m, H-12b), 1.25 (1H, m, H-19b), 1.16 (3H, s, H-30), 1.14 (3H, s, H-24), 1.10 (3H, s, H-26), 1.04 (3H, s, H-23), 1.01 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-28), 0.95 (3H,

表2 化合物2~6的¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 数据
Table 2 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) data of compounds 2—6

碳位	2	3	4	5	6	碳位	2	3	4	5	6
agly						Glc					
1	132.9	132.9	132.9	132.9	131.6	1'	104.2	104.3	104.2	104.2	104.2
2	117.1	117.1	117.1	117.1	116.6	2'	76.0	75.9	75.9	75.9	76.0
3	147.5	147.5	147.5	147.6	146.1	3'	82.1	79.3	82.0	79.2	81.7
4	147.4	147.4	147.4	147.4	144.6	4'	70.7	70.4	70.4	70.3	70.6
5	112.9	112.9	112.9	112.9	117.2	5'	76.2	76.4	76.0	76.3	76.2
6	121.2	121.1	121.2	121.2	121.4	6'	62.4	62.3	62.4	62.3	62.4
7	36.5	36.5	36.5	36.6	36.6	Rha					
8	72.1	72.1	72.1	72.2	72.3	1''	103.0	101.7	100.3	98.9	103.1
-OCH ₃	56.6	56.7	56.5	56.5	—	2''	72.3	72.2	71.4	73.9	72.4
ester moiety						3''	71.0	70.0	71.2	68.2	72.1
1'''	127.7	127.5	127.6	127.5	127.7	4''	73.8	75.4	73.2	75.2	73.8
2'''	111.9	111.9	111.9	111.9	115.3	5''	70.1	67.8	70.5	67.8	70.5
3'''	149.4	149.5	149.4	149.5	146.8	6''	18.4	18.1	18.4	18.1	18.5
4'''	150.8	154.5	150.8	151.1	149.8	2''-COCH ₃	—	—	171.6	—	—
5'''	116.5	116.6	116.5	116.7	116.4	2''-COCH ₃	—	—	20.7	—	—
6'''	124.3	124.3	124.3	124.4	123.3	3''-COCH ₃	172.7	—	172.2	172.2	—
7'''	147.9	147.8	148.9	148.0	148.1	3''-COCH ₃	21.1	—	20.8	20.6	—
8'''	115.1	114.9	115.0	114.8	114.7	4''-COCH ₃	—	172.5	—	172.0	—
9'''	168.3	168.1	168.2	168.0	168.4	4''-COCH ₃	—	20.7	—	20.8	—
-OCH ₃	56.6	56.6	56.5	56.5	—						

s, H-29), 0.85 (3H, s, H-25); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 18.4 (C-1), 28.0 (C-2), 76.5 (C-3), 41.0 (C-4), 141.8 (C-5), 122.2 (C-6), 23.8 (C-7), 47.6 (C-8), 35.0 (C-9), 49.9 (C-10), 34.8 (C-11), 30.5 (C-12), 38.0 (C-13), 39.5 (C-14), 32.3 (C-15), 39.1 (C-16), 30.3 (C-17), 43.3 (C-18), 35.3 (C-19), 28.4 (C-20), 33.3 (C-21), 36.2 (C-22), 29.1 (C-23), 25.6 (C-24), 16.3 (C-25), 19.8 (C-26), 18.6 (C-27), 32.5 (C-28), 34.7 (C-29), 32.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为粘霉烯醇。

化合物 **9**: 白色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 272~273 °C。UV λ_{max}^{CHCl₃} (nm): 320, 284, 276, 242。IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 685(-OH), 2 931, 2 858, 1 470, 1 287, 1 031。EI-MS *m/z*: 426 [M]⁺ (10), 302 (38), 287 (45), 269 (23), 204 (100), 189 (41), 133 (32), 121 (26), 95 (27), 69 (23), 55 (16), 结合氢谱、碳谱推测其分子式为 C₃₀H₅₀O。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.53 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-15), 3.19 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3), 2.28 (1H, m, H-21b), 2.03 (1H, dd, *J* = 2.0, 12.0 Hz, H-19a), 1.92 (1H, dd, *J* = 2.0, 12.0 Hz, H-16a), 1.63 (1H, m, H-21a), 1.62 (2H, m, H-6), 1.61 (1H, m, H-16b), 1.61 (1H, m, H-1), 1.60 (2H, m, H-2), 1.49

(1H, m, H-11b), 1.42 (1H, m, H-18), 1.37 (1H, m, H-7a), 1.35 (1H, m, H-22a), 1.32 (1H, m, H-12a), 1.32 (1H, m, H-19b), 1.24 (1H, m, H-22b), 1.18 (1H, m, H-11a), 1.09 (3H, s, H-27), 1.01 (1H, m, H-7b), 0.98 (3H, s, H-23), 0.97 (1H, m, H-12b), 0.96 (1H, m, H-9), 0.95 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-24), 0.91 (3H, s, H-28), 0.91 (3H, s, H-29), 0.82 (3H, s, H-26), 0.81 (3H, s, H-25), 0.78 (1H, s, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 37.9 (C-1), 27.4 (C-2), 79.3 (C-3), 39.2 (C-4), 55.7 (C-5), 19.0 (C-6), 35.3 (C-7), 39.0 (C-8), 49.0 (C-9), 37.8 (C-10), 17.7 (C-11), 36.9 (C-12), 36.0 (C-13), 158.3 (C-14), 117.1 (C-15), 37.9 (C-16), 38.2 (C-17), 49.5 (C-18), 41.5 (C-19), 29.0 (C-20), 33.9 (C-21), 33.3 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 15.6 (C-25), 30.6 (C-26), 26.1 (C-27), 30.1 (C-28), 33.5 (C-29), 21.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为蒲公英萜醇。

化合物 **10**: 桔黄色针晶(甲醇), mp 170~171 °C。[α]_D²⁰ -74.1 (*c* 0.11, 氯仿)。UV λ_{max}^{CHCl₃} (nm): 380, 334, 302, 241。IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 298(-OH), 2 974, 1 619, 1 450 (苯环), 1 397, 1 325, 1 284, 1 241, 1 019。HR-TOF-MS *m/z*: 327.159 7 [M + H]⁺ (计算值

327.159 1, C₂₀H₂₂O₄), 325.143 8 [M-H]⁻ (计算值 325.144 5, C₂₀H₂₂O₄), 推测分子式为 C₂₀H₂₂O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.71 (1H, brs, 14-OH), 6.23 (1H, s, H-6), 5.12 (1H, m, H-16), 3.40 (1H, dd, *J* = 8.0, 16 Hz, H-15a), 3.24 (1H, dd, *J* = 4.0, 12.0 Hz, H-1a), 2.89 (1H, dd, *J* = 8.0, 16 Hz, H-15b), 2.52 (1H, m, H-2a), 2.20 (1H, m, H-2b), 1.91 (3H, s, H-19), 1.88 (3H, s, H-18), 1.57 (1H, dd, *J* = 4.0, 12.0 Hz, H-1b), 1.52 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-20), 1.50 (3H, s, H-17); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 29.4 (C-1), 30.4 (C-2), 140.5 (C-3), 125.5 (C-4), 165.4 (C-5), 118.7 (C-6), 190.3 (C-7), 109.5 (C-8), 136.3 (C-9), 39.7 (C-10), 131.1 (C-11), 153.9 (C-12), 111.1 (C-13), 154.3 (C-14), 34.7 (C-15), 83.2 (C-16), 22.2 (C-17), 20.8 (C-18), 15.1 (C-19), 22.1 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **10** 为钩大青酮。

化合物 **11**: 淡黄色针晶(甲醇), mp 225~226 °C。UV λ_{max}^{CHCl₃} (nm): 397, 331, 284, 270, 263, 241。IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 696 (-OH), 2 929, 1 732 (C=O), 1 450 (苯环), 1 393, 1 321, 1 018。ESI-MS *m/z*: 325 [M+H]⁺, 323 [M-H]⁻, 结合氢谱、碳谱可推测分子式为 C₂₀H₂₀O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.11 (1H, brs, 14-OH), 6.61 (1H, s, H-15), 6.28 (1H, s, H-6), 3.29 (1H, dd, *J* = 4.0, 8.0 Hz, H-1a), 2.54 (1H, m, H-2a), 2.46 (3H, s, H-20), 2.25 (1H, m, H-2b), 1.93 (3H, s, H-19), 1.90 (3H, s, H-18), 1.64 (1H, m, H-1b), 1.53 (3H, s, H-17); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 30.0 (C-1), 30.6 (C-2), 141.1 (C-3), 125.6 (C-4), 166.1 (C-5), 118.8 (C-6), 191.6 (C-7), 109.7 (C-8), 129.9 (C-9), 39.7 (C-10), 131.4 (C-11), 151.8 (C-12), 117.3 (C-13), 148.8 (C-14), 101.7 (C-15), 154.9 (C-16), 22.7 (C-17), 20.9 (C-18), 15.2 (C-19), 14.2 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为海通酮 E。

化合物 **12**: 无色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 149~150 °C。[α]_D²⁰-33.3(c 0.04, 氯仿)。UV λ_{max}^{CHCl₃} (nm): 241。EI-MS *m/z*: 410 [M]⁺ (5), 300 (40), 271 (100), 255 (55), 213 (34), 159 (45), 145 (46), 137 (52), 109 (67), 95 (65), 81 (47), 67 (35), 结合氢谱、碳谱推测分子式为 C₂₉H₄₆O。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.34 (1H, brd, *J* = 8.0 Hz, H-6), 5.21 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-22), 5.20 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-23), 4.69 (2H, brs, H-26), 3.51 (1H, septet, *J* = 6.5, 4.5 Hz, H-3), 2.43 (1H, q, *J* = 8.0 Hz, H-24), 2.27 (2H, m,

H-4), 2.03 (1H, m, H-20), 1.97 (1H, m, H-8), 1.85 (1H, m, H-1b), 1.84 (2H, m, H-2), 1.67 (1H, m, H-16a), 1.64 (3H, s, H-27), 1.56 (1H, m, H-15a), 1.50 (1H, m, H-11a), 1.49 (2H, m, H-7), 1.48 (1H, m, H-28b), 1.40 (1H, m, H-28a), 1.25 (1H, m, H-16b), 1.17 (2H, m, H-12), 1.16 (1H, s, H-17), 1.08 (1H, m, H-1a), 1.02 (3H, d, *J* = 4.8 Hz, H-21), 1.02 (1H, m, H-15b), 1.01 (3H, s, H-19), 1.00 (1H, s, H-14), 0.93 (1H, m, H-9), 0.85 (1H, m, H-11b), 0.83 (3H, t, *J* = 8.0 Hz, H-29), 0.69 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 37.4 (C-1), 31.8 (C-2), 71.9 (C-3), 42.4 (C-4), 140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 32.1 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 36.7 (C-10), 21.2 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 57.0 (C-14), 24.5 (C-15), 28.8 (C-16), 56.1 (C-17), 12.2 (C-18), 19.5 (C-19), 40.3 (C-20), 20.9 (C-21), 137.3 (C-22), 130.2 (C-23), 52.1 (C-24), 148.7 (C-25), 109.7 (C-26), 20.4 (C-27), 25.9 (C-28), 12.3 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[12-13], 故鉴定化合物 **12** 为 (24*S*)-乙基胆甾-5, 22, 25-三烯-3β-醇。

化合物 **13**: 淡黄色固体。[α]_D²⁰-4.69 (c 0.05, CH₃OH)。UV λ_{max}^{CHCl₃} (nm): 230, 278。ESI-MS *m/z*: 769 [M+Na]⁺, 745 [M-H]⁻, 结合氢谱、碳谱推测分子式为 C₃₇H₄₆O₁₆。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.00 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2''), 6.95 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.81 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.72 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-6''), 6.68 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5''), 6.63 (2H, s, H-2', 6'), 4.90 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-7''), 4.74 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-8''), 4.70 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-7), 4.49 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-7'), 4.26 (1H, m, H-9''a), 4.25 (1H, m, H-9'a), 4.25 (1H, m, H-9a), 4.22 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1), 3.88 (1H, m, H-9'b), 3.88 (1H, m, H-9b), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.86 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.80 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.80 (1H, m, H-6a), 3.70 (1H, m, H-9''b), 3.66 (1H, m, H-6b), 3.35 (1H, m, H-5), 3.29 (1H, s, H-4), 3.22 (1H, m, H-2), 3.21 (1H, m, H-3), 3.12 (1H, m, H-8), 3.12 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 133.8 (C-1), 111.1 (C-2), 149.2 (C-3), 147.4 (C-4), 116.1 (C-5), 120.1 (C-6), 87.5 (C-7), 55.3 (C-8), 72.8 (C-9), 136.4 (C-1'), 104.5 (C-2'), 154.3 (C-3'), 138.8 (C-4'), 154.3 (C-5'), 104.5 (C-6'), 85.4 (C-7'), 55.7 (C-8'), 72.9 (C-9'), 133.5 (C-1''), 112.1 (C-2''), 148.5 (C-3''), 147.0

(C-4''), 115.5 (C-5''), 121.5 (C-6''), 74.1 (C-7''), 87.3 (C-8''), 69.4 (C-9''), 104.2 (C-1), 75.1 (C-2), 77.9 (C-3), 71.6 (C-4), 77.9 (C-5), 62.7 (C-6), 56.7 (3'-OCH₃), 56.7 (5'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 56.5 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为 hedyotol C 4''-O-β-D-glucopyranoside。

4 自由基清除活性研究

采用 DPPH 试剂酶标仪法^[15-16]。准确量取各浓度样品 50 μL 置 96 孔酶标板中, 用酶标仪 517 nm 测定各孔吸光度 (A_c) 值, 然后加入预先用甲醇配好的 0.25 mmol/L DPPH 试剂 50 μL, 用锡箔纸包裹避光室温下反应 30 min, 再于酶标仪 517 nm 测定各孔的吸光度 (A_p) 值, 每组试验重复 3 次, 以 VC 为对照, 计算各化合物的自由基清除率^[15]。各化合物在不同浓度清除 50% DPPH 所对应的浓度 (IC₅₀) 见表 3。

$$\text{自由基相对清除率} = 1 - (A_p - A_c) / A_{\max}$$

A_p 为加 DPPH 后样品的吸光度, A_c 为加 DPPH 前样品的吸光度, $A_{\max}$ 为加 DPPH 后空白甲醇的吸光度

表 3 化合物对 DPPH 的清除率

Table 3 DPPH radical scavenging rate of compounds

化合物	IC ₅₀ / (μmol·L ⁻¹)	化合物	IC ₅₀ / (μmol·L ⁻¹)
VC	29	钩大青酮	NA
4''-O-乙酰马蒂罗昔	25	白桦脂酸	97
单乙酰马蒂罗昔	37	粘霉烯醇	NA
洋丁香昔	60	蒲公英萜醇	NA
3'',4''-O-乙酰马蒂罗昔	84	木栓酮	NA
赿桐昔 A	NA	(24S)-乙基胆甾-5,	NA
海通酮 E	87	22, 25-三烯-3-醇	

NA-100 μmol/L 初筛时无活性

NA-no activity at 100 μmol/L in pre-screening

5 讨论

采用系统分离技术, 从尖齿臭茉莉植物中分离并鉴定了 13 个化合物。体外活性测试表明, 这些苯乙醇苷类、萜类及甾体类成分均具有一定的 DPPH 清除作用, 其中 4''-O-乙酰马蒂罗昔、单乙酰马蒂罗昔和洋丁香昔活性较为显著, 该活性与尖齿臭茉莉或其处方“石岐外感茶”的疗效有一定关系, 但具体的药效物质基础还需进一步研究。

参考文献

- [1] 广东中药志编委会. 广东中药志 (第 2 卷) [M]. 广州: 广东科技出版社, 1996.
- [2] 广东省中药材标准 [S]. 2004.
- [3] 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, 1982.
- [4] 曹运记, 李天磊, 潘卫东, 等. 葎草化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(9): 1692-1695.
- [5] 田 军, 孙汉董. 赿桐的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1995, 17(1): 103-108.
- [6] Leitão S G, Kaplan M A, Monache F. Phenylpropanoid glucosides from *Aegiphila obducta* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(12): 1703-1707.
- [7] Kim K H, Kim S, Jung M Y, et al. Anti-inflammatory phenylpropanoid glycosides from *Clerodendron trichotomum* leaves [J]. *Arch Pharm Res*, 2009, 32(1): 7-13.
- [8] Yan Z L, Zhan L L, Shi L, et al. Triterpenoids from *Calophyllum inophyllum* and their growth inhibitory effects on human leukemia HL-60 cells [J]. *Fitoterapia*, 2010, 81: 586-589.
- [9] 南海函, 吴 军, 尹 浩, 等. 许树中的萜类化合物 [J]. 中草药, 2006, 37(4): 508-509.
- [10] 韩广轩, 谷 莉, 尹建设, 等. 鸡蛋参化学成分的研究 [J]. 药学实践杂志, 2001, 19(3): 174-175.
- [11] Fan T P, Min Z D, Iinuma M, et al. Rearranged abietane diterpenoids from *Clerodendrum mandarinorum* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2000, 2(3): 237-243.
- [12] Chaves M H, Roque N F, Ayres M C, et al. Steroids and flavonoids of *Porcelia macrocarpa* [J]. *J Braz Chem Soc*, 2004, 15(4): 608-609.
- [13] Gaspar H, Palma F B, Torre M, et al. Sterols from *Teucrium abutiloides* and *T. betonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(3): 613-614.
- [14] Miyaichi Y, Tomimori T. Studies on constituents of *Scutellaria* species XIX, lignan glycosides of roots of *Scutellaria baicalensis* Georgi [J]. *Nat Med*, 1998, 52(1): 82-86.
- [15] 葛 飞, 桂 琳, 陶玉贵, 等. 大豆渣粗提物清除 DPPH 自由基活性及其协同效应的研究 [J]. 大豆科学, 2010, 29(1): 113-115.
- [16] Matsunami K, Otsuka H, Takeda Y. Myrseguinosides A—E, five new glycosides from the fruits of *Myrsine seguinii* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2011, 59(10): 1279-1280.