

白花碎米荠的化学成分研究

郑聪聪¹, 苏艳芳^{1,2*}, 陈磊³, 毕研平¹, 杨帆¹, 徐婧¹, 颜世伦¹

1. 天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072

2. 天津中医药大学 天津市中药化学与分析重点实验室, 天津 300193

3. 天津天士力现代中药资源有限公司, 天津 300410

摘要: 目的 研究白花碎米荠 *Cardamine leucantha* 的化学成分。方法 采用硅胶、聚酰胺、D-101 大孔吸附树脂、凝胶柱色谱等方法对白花碎米荠乙醇提取物进行分离纯化, 并根据理化性质和波谱数据对化合物进行结构鉴定。结果 从白花碎米荠乙醇提取物中分离鉴定了 14 个化合物, 其中包括 3 个简单吲哚类化合物: 吲哚-3-甲酸 (1)、6-羟基吲哚-3-甲酸 (2)、吲哚-3-甲酸-6-*O*- β -D-葡萄糖苷 (3); 2 个香豆素类化合物: 七叶内酯 (4)、七叶苷 (5); 7 个甾醇类化合物: 3-*O*-(*p*-香豆酰基)- β -谷甾醇 (6)、 β -谷甾醇 (7)、5 α , 8 α -过氧麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇 (8)、5 α , 8 α -过氧麦角甾-6, 9(11), 22-三烯-3 β -醇 (9)、7 α -羟基- β -谷甾醇 (10)、6'-*O*-棕榈酰- β -胡萝卜苷 (11)、胡萝卜苷 (12); 2 个酚类化合物: 对羟基苯甲酸 (13)、香草酸 (14)。结论 所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 白花碎米荠; 碎米荠属; 吲哚-3-甲酸; 七叶内酯; 7 α -羟基- β -谷甾醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)19-2657-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.19.005

Chemical constituents from *Cardamine leucantha*

ZHENG Cong-cong¹, SU Yan-fang^{1,2}, CHEN Lei³, BI Yan-ping¹, YANG Fan¹, XU Jing¹, YAN Shi-lun¹

1. School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. Tianjin Key Laboratory of TCM Chemistry and Analysis, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

3. Tianjin Tasly Modern TCM Resources Co., Ltd., Tianjin 300410, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the whole herbs of *Cardamine leucantha*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified via silica gel, polyamide, D-101 macroporous resin, and Sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were determined on the basis of spectral analysis and physicochemical properties. **Results** Fourteen compounds were isolated and identified, covering three simple indoles: indole-3-carboxylic acid (1), 6-hydroxyindole-3-carboxylic acid (2), and 6-hydroxyindole-3-carboxylic acid-6-*O*- β -D-glucopyranoside (3); two coumarins: esculetin (4) and esculin (5); seven steroids: 3-*O*-(*p*-coumaroyl)- β -sitosterol (6), β -sitosterol (7), 5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 β -ol (8), 5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 9(11), 22-trien-3 β -ol (9), sitost-5-ene-3 β , 7 α -diol (10), β -sitosteryl-3 β -glucopyranoside-6'-*O*-palmitate (11), and daucosterol (12); and two phenolic compounds: *p*-hydroxybenzoic acid (13) and vanillic acid (14). **Conclusion** All the compounds are isolated from the plants in *Cardamine* L. for the first time.

Key words: *Cardamine leucantha* O. E. Schulz; *Cardamine* L.; indole-3-carboxylic acid; esculetin; sitost-5-ene-3 β , 7 α -diol

白花碎米荠 *Cardamine leucantha* O. E. Schulz 为十字花科碎米荠属植物, 产于我国东北以及河北、山西、河南、安徽、江苏、浙江、江西、陕西、甘肃等省, 生于路边、山坡湿草地、杂木林下及山谷沟边阴湿处, 海拔 200~2 000 m。日本、朝鲜、俄罗

斯西伯利亚南部至东部地区均有分布^[1]。全草晒干, 民间用以代茶叶; 根状茎民间又称菜子七, 可治气管炎; 全草及根状茎能清热解毒、化痰止咳; 嫩苗可作野菜食用^[2]。国内外对碎米荠属植物的研究较少, 且研究主要集中在黄酮类和硫代葡萄糖苷类化

收稿日期: 2013-06-13

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划资助项目 (NCET-09-0589); 中国博士后科学基金资助项目 (20090450775)

作者简介: 郑聪聪 (1987—), 女, 天津大学硕士研究生, 从事天然产物化学研究。Tel: (022)27402885 E-mail: zhengcongcong2010@163.com

*通信作者 苏艳芳 E-mail: suyfpd@sina.com

合物^[3-4]。为了深入研究白花碎米荠药理活性的物质基础,发掘民间用药,本实验对白花碎米荠进行了系统的化学成分研究,分离得到了14个化合物,分别鉴定为吲哚-3-甲酸(indole-3-carboxylic acid, **1**)、6-羟基吲哚-3-甲酸(6-hydroxyindole-3-carboxylic acid, **2**)、吲哚-3-甲酸-6-*O*- β -D-葡萄糖苷(6-hydroxyindole-3-carboxylic acid-6-*O*- β -D-glucopyranoside, **3**)、七叶内酯(esculetin, **4**)、七叶苷(esculin, **5**)、3-*O*-(*p*-香豆酰基)- β -谷甾醇[3-*O*-(*p*-coumaroyl)- β -sitosterol, **6**]、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **7**)、5 α , 8 α -过氧麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇(5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 β -ol, **8**)、5 α , 8 α -过氧麦角甾-6, 9(11), 22-三烯-3 β -醇[5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 9(11), 22-trien-3 β -ol, **9**]、7 α -羟基- β -谷甾醇(sitost-5-ene-3 β , 7 α -diol, **10**)、6'-*O*-棕榈酰- β -胡萝卜苷(β -sitosteryl-3 β -glucopyranoside-6'-*O*-palmitate, **11**)、胡萝卜苷(daucosterol, **12**)、对羟基苯甲酸(*p*-hydroxybenzoic acid, **13**)、香草酸(vanillic acid, **14**)。化合物**1**~**14**均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与试剂

INOVA 500 FT 核磁共振仪(美国 Varian 公司); Varian—7.0T-FT-ICR 质谱仪(美国 Varian 公司); Tensor 27 红外光谱仪(德国 Bruker 公司); XT4A 型显微熔点测定仪(北京市科仪电光仪器厂); Autopol II 自动旋光仪(美国 Rudolph Research Analytical 公司); 薄层色谱硅胶 GF254 和柱色谱硅胶(100~200、200~300 目)为青岛海洋化工厂生产; 聚酰胺薄膜和柱色谱聚酰胺为浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂生产; D-101 大孔吸附树脂为天津海光化工有限公司产品; Sephadex LH-20 (40~70 μ m) 为瑞典 Pharmacia Biotech AB 公司产品; 所有试剂均为分析纯。

药材于2006年9月采集于陕西省眉县,由西北农林科技大学吴振海教授鉴定为白花碎米荠 *Cardamine leucantha* O. E. Schulz 全草。标本(S20060810)存放于天津大学药学院实验室。

2 提取与分离

白花碎米荠干燥全草约14 kg, 粉碎, 用91%乙醇于室温下冷浸14 d, 滤过, 减压浓缩至无醇味。残渣依次用91%乙醇回流提取1次, 60%乙醇回流提取2次, 每次2 h, 滤过, 减压浓缩至无醇味。将各部分浓缩液合并, 得到乙醇提取物(1 600 g), 加入蒸馏水约6 L 制成混悬液, 依次用石油醚、三氯

甲烷、醋酸乙酯、正丁醇多次萃取, 分别减压回收溶剂, 依次得到各萃取物124、71、12、306 g。石油醚萃取物经过反复硅胶柱色谱分离纯化, 得到化合物**6**(50 mg)、**7**(1.0 g)、**8**(10 mg)和**9**(2 mg)。三氯甲烷萃取物经过反复硅胶柱色谱分离纯化, 得到化合物**10**(5 mg)和**11**(100 mg)。醋酸乙酯萃取物经过反复的硅胶、聚酰胺以及 Sephadex LH-20 等柱色谱分离纯化, 得到化合物**12**(40 mg)、**4**(5 mg)、**1**(5 mg)、**13**(5 mg)、**2**(2 mg)和**14**(10 mg)。正丁醇萃取物经 D-101 大孔吸附树脂柱色谱分离, 依次用水及30%、50%、70%、90%乙醇洗脱, 得到30%乙醇洗脱部分26 g, 该部分经硅胶柱色谱粗分离后取流分 Fr. 4~9, 经反复的硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱以及重结晶等方法分离纯化, 得到化合物**3**(10 mg)、**5**(2.0 g)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色针晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.07 (1H, dd, J = 7.0, 2.0 Hz, H-4), 7.94 (1H, s, H-2), 7.43 (1H, dd, J = 7.5, 1.5 Hz, H-7), 7.18 (2H, m, H-5, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 133.4 (C-2), 108.7 (C-3), 122.0 (C-4), 122.4 (C-5), 123.6 (C-6), 112.9 (C-7), 138.2 (C-8), 127.6 (C-9), 169.2 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物**1**为吲哚-3-甲酸。

化合物**2**: 白色针晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.84 (1H, dd, J = 9.0, 0.5 Hz, H-4), 7.78 (1H, s, H-2), 6.82 (1H, dd, J = 2.5, 0.5 Hz, H-7), 6.73 (1H, dd, J = 8.5 Hz, 2.5 Hz, H-5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 132.1 (C-2), 108.8 (C-3), 122.5 (C-4), 112.5 (C-5), 154.9 (C-6), 98.1 (C-7), 139.2 (C-8), 121.1 (C-9), 169.5 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物**2**为6-羟基吲哚-3-甲酸。

化合物**3**: 白色针晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.94 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-4), 7.88 (1H, s, H-2), 7.22 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-7), 7.02 (1H, dd, J = 9.0, 2.0 Hz, H-5), 4.89 (1H, overlapped, H-1'), 3.92 (1H, dd, J = 12.0, 2.0 Hz, H-6'a), 3.73 (1H, dd, J = 12.0, 5.5 Hz, H-6'b), 3.48~3.42 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 132.0 (C-2), 107.5 (C-3), 121.3 (C-4), 112.9 (C-5), 154.8 (C-6), 99.4 (C-7), 137.4 (C-8), 122.0 (C-9), 102.2 (C-1'), 73.8 (C-2'), 77.0 (C-3'), 70.2 (C-4'), 76.8 (C-5'), 61.4 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化

合物 **3** 为吡啶-3-甲酸-6-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **4**: 黄色针晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.78 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 6.94 (1H, s, H-5), 6.75 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-3)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为七叶内酯。

化合物 **5**: 白色针晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.84 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 7.44 (1H, s, H-5), 6.81 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 4.85 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.94 (1H, dd, J = 12.0, 2.5 Hz, H-6'b), 3.72 (1H, dd, J = 12.0, 6.0 Hz, H-6'a); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 162.3 (C-2), 111.7 (C-3), 144.6 (C-4), 115.1 (C-5), 143.0 (C-6), 151.8 (C-7), 103.1 (C-8), 151.2 (C-9), 111.4 (C-10), 102.8 (C-1'), 73.4 (C-2'), 77.1 (C-3'), 69.9 (C-4'), 76.1 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为七叶苷。

化合物 **6**: 白色针晶(丙酮), HR-ESI-MS m/z : 583.412 5 ([M+Na]⁺, C₃₈H₅₆NaO₃⁺, 计算值 583.412 2), mp 219 °C, $[\alpha]_D^{18.6}$ +6.67° (c = 0.30, CHCl₃), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 632, 2 958, 1 678。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.61 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-3'), 7.43 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-5', 9'), 6.84 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-6', 8'), 6.29 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-2'), 5.40 (1H, brs, H-6), 4.74 (1H, m, H-3), 2.40 (2H, m, H-4), 1.05 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.85 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-29), 0.84 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-26), 0.82 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 0.69 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 37.0 (C-1), 29.2 (C-2), 74.0 (C-3), 38.3 (C-4), 139.7 (C-5), 122.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.7 (C-10), 21.0 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 27.9 (C-16), 56.0 (C-17), 11.9 (C-18), 19.4 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.9 (C-24), 28.3 (C-25), 19.0 (C-26), 19.8 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29), 166.8 (C-1'), 115.8 (C-2'), 144.0 (C-3'), 127.5 (C-4'), 129.9 (C-5', 9'), 116.3 (C-6', 8'), 157.4 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[8-11], 故鉴定化合物 **6** 为 3-*O*-(*p*-香豆酰基)- β -谷甾醇。

化合物 **7**: 白色针晶(丙酮), TLC 的 R_f 值及显色行为与 β -谷甾醇对照品一致。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, brs, H-6), 3.53 (1H, m,

H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.85 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-29), 0.84 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18)。以上数据与文献报道基本一致^[10,12], 故鉴定化合物 **7** 为 β -谷甾醇。

化合物 **8**: 白色针晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.51 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-7), 6.24 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 5.22 (1H, dd, J = 15.5, 8.0 Hz, H-22), 5.14 (1H, dd, J = 15.0, 7.5 Hz, H-23), 3.97 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-21), 0.91 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-28), 0.88 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-27), 0.82 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-26)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 5 α , 8 α -过氧麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇。

化合物 **9**: 白色针晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.60 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-7), 6.29 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 5.43 (1H, dd, J = 6.0, 2.0 Hz, H-11), 5.24 (1H, dd, J = 15.5, 7.5 Hz, H-22), 5.17 (1H, dd, J = 15.5, 8.0 Hz, H-23), 3.98 (1H, m, H-3), 1.09 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.92 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-28), 0.84 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-27), 0.83 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-26), 0.74 (3H, s, H-18)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为 5 α , 8 α -过氧麦角甾-6, 9(11), 22-三烯-3 β -醇。

化合物 **10**: 白色针晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.61 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-6), 3.86 (1H, brs, H-7), 3.59 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-21), 0.85 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-29), 0.84 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-26), 0.82 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 0.69 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 37.6 (C-1), 31.5 (C-2), 71.5 (C-3), 42.2 (C-4), 146.4 (C-5), 124.0 (C-6), 65.5 (C-7), 37.2 (C-8), 42.4 (C-9), 37.7 (C-10), 20.9 (C-11), 39.3 (C-12), 42.3 (C-13), 49.6 (C-14), 24.5 (C-15), 28.4 (C-16), 55.9 (C-17), 11.8 (C-18), 18.4 (C-19), 36.3 (C-20), 19.2 (C-21), 34.1 (C-22), 29.3 (C-23), 46.0 (C-24), 26.1 (C-25), 19.0 (C-26), 20.0 (C-27), 23.2 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为 7 α -羟基- β -谷甾醇。

化合物 **11**: 白色蜡状物(丙酮)。ESI-MS m/z : 815 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, m, H-6), 4.38 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.37~

4.30 (2H, m, H-6'a, 6'b), 3.36~3.30 (5H, m, H-3, 2'~5'), 2.40~2.20 (4H, overlapped, H-4, 2''), 1.00 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-16''), 0.85 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-29), 0.84 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 0.81 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-26), 0.68 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.5 (C-1), 30.0 (C-2), 80.0 (C-3), 39.2 (C-4), 140.6 (C-5), 122.3 (C-6), 32.2 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 36.9 (C-10), 21.3 (C-11), 40.0 (C-12), 42.6 (C-13), 57.0 (C-14), 24.5 (C-15), 28.5 (C-16), 56.4 (C-17), 12.1 (C-18), 19.6 (C-19), 36.4 (C-20), 19.0 (C-21), 34.2 (C-22), 26.4 (C-23), 46.0 (C-24), 29.4 (C-25), 19.2 (C-26), 20.1 (C-27), 23.3 (C-28), 12.2 (C-29), 101.5 (C-1'), 73.6 (C-2'), 76.4 (C-3'), 70.6 (C-4'), 74.0 (C-5'), 63.8 (C-6'), 174.5 (C-1''), 34.5 (C-2''), 25.2 (C-3''), 29.6 (C-4''), 29.7 (C-5''), 29.9 (C-6''), 30.0 (C-7''~12''), 29.6 (C-13''), 32.2 (C-14''), 23.0 (C-15''), 14.4 (C-16''). 以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为 6'-*O*-棕榈酰- β -胡萝卜素苷。

化合物 **12**: 白色粉末, TLC 的 R_f 值及显色行为与胡萝卜苷对照品一致。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.34 (1H, t, $J = 2.5$ Hz, H-6), 5.06 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.57 (1H, brd, $J = 10.5$ Hz, H-6'a), 4.42 (1H, dd, $J = 11.5, 5.0$ Hz, H-6'b), 4.30~3.90 (5H, m, H-3, 2'~5'), 0.98 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.93 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-29), 0.87 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 0.85 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-26), 0.65 (3H, s, H-18)。以上数据与文献报道基本一致^[12,14], 故鉴定化合物 **12** 为胡萝卜苷。

化合物 **13**: 白色针晶 (甲醇)。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.88 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **14**: 黄色针晶 (甲醇)。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, dd, $J = 9.0, 1.5$ Hz, H-6), 7.55 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.84 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 3.89 (3H, s, H-8)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为香草酸。

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 (第33卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1987.

- [2] 郭增军. 陕西七药 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2001.
- [3] Yang F, Su Y F, Bi Y P, *et al.* Three new kaempferol glycosides from *Cardamine leucantha* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93(3): 536-541.
- [4] Bennett N R, Mellon A F, Kroon A P. Screening crucifer seeds as sources of specific intact glucosinolates using ion-pair high-performance liquid chromatography negative ion electrospray mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(3): 428-438.
- [5] Hagemeyer J, Schneider B, Oldham N J, *et al.* Accumulation of soluble and wall-bound indolic metabolites in *Arabidopsis thaliana* leaves infected with virulent or avirulent *Pseudomonas syringae* pathovar tomato strains [J]. *PNAS*, 2001, 98(2): 753-758.
- [6] Yao X, Luo X Z, Xie C. Chemical constituents from *Viola yadoensis* [J]. *Chem Nat Compd*, 2010, 46(5): 809-810.
- [7] 刘树民, 王 宇, 张洪财, 等. 诺丽果的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(11): 2150-2153.
- [8] Zhou Y Y, Luo S H, Yi T S, *et al.* Secondary metabolites from *Glycine soja* and their growth inhibitory effect against *Spodoptera litura* [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(11): 6004-6010.
- [9] Jin D Z, Min Z D, Chiou G C Y, *et al.* Two *p*-coumaroyl glycerides from *Juncus effuses* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(2): 545-547.
- [10] Zhang X, Geoffroy P, Miesch M, *et al.* Gram-scale chromatographic purification of β -sitosterol synthesis and characterization of β -sitosterol oxides [J]. *Steroids*, 2005, 70(13): 886-895.
- [11] Nguyen A T, Malonne H, Duez P, *et al.* Cytotoxic constituents from *Plumbago zeylanica* [J]. *Fitoterapia*, 2004, 75(5): 500-504.
- [12] 苏艳芳, 蓝华英, 张贞霞, 等. 天葵子化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(1): 27-29.
- [13] Greca M D, Mangoni L, Molinaro A, *et al.* 5 β , 8 β -Epidioxysterosta-6, 22-dien-3 β -ol from *Typha latifolia* [J]. *Gazz Chim Ital*, 1990, 120(6): 391-392.
- [14] Faizi S, Ali M, Saleem R, *et al.* Complete ^1H and ^{13}C NMR assignments of stigma-5-en-3-*O*- β -glucoside and its acetyl derivative [J]. *Magn Reson Chem*, 2001, 39(7): 399-405.
- [15] Sang S G, Lapsley K, Jeong W S, *et al.* Antioxidative phenolic compounds isolated from almond skins (*Prunus amygdalus* Batsch) [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(8): 2459-2463.
- [16] 姜薇薇, 张晓琦, 李 茜, 等. 竹叶榕根的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(4): 588-590.