

• 化学成分 •

酸枣仁中 1 个新的黄酮碳苷成分

李 敏¹, 王 宇^{2,3}, 李 畅², 戴 毅^{1*}, 姚新生^{1,2}

1. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632

2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016

3. 华北制药集团先泰药业有限公司 质量保证中心, 河北 石家庄 052165

摘 要: 目的 研究酸枣仁 *Ziziphi Spinosae Semen* 的化学成分。方法 采用 D-101 大孔吸附树脂、硅胶、ODS、Sephadex LH-20 和 Toyopearl HW-40 等色谱分离手段进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从酸枣仁 70% 乙醇提取物中分离得到了 5 个化合物, 分别鉴定为 6", 6'''-二阿魏酰异斯皮诺素(1)、山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-[α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-吡喃葡萄糖苷(2)、斯皮诺素(3)、异斯皮诺素(4)、6'''-阿魏酰斯皮诺素(5)。结论 化合物 1 为 1 个新的黄酮碳苷类化合物, 命名为 6", 6'''-二阿魏酰异斯皮诺素。化合物 2 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 酸枣; 酸枣仁; 黄酮碳苷; 6", 6'''-二阿魏酰异斯皮诺素; 山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-[α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-吡喃葡萄糖苷; 斯皮诺素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2014)18-2588-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.18.002

A new flavone C-glycoside from *Ziziphi Spinosae Semen*LI Min¹, WANG Yu^{2,3}, LI Chang², DAI Yi¹, YAO Xin-sheng^{1,2}

1. Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China

2. College of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

3. Quality Assurance Center, North China Pharmaceutical Group Semisynth Co., Ltd., Shijiazhuang 052165, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from 70% ethanol extract of *Ziziphi Spinosae Semen*. **Methods** Five compounds were isolated and purified by macroporous resin D101, silica gel, Sephadex LH-20, Toyopearl HW-40, and ODS column chromatographies. **Results** Five compounds (1—5) were isolated from 70% ethanol extract of *Ziziphi Spinosae Semen*. Their structures were identified by spectroscopic methods, as 6", 6'''-diferuloylisospinosin (1), kaempferol-3-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-glucopyranoside (2), spinosin (3), isospinosin (4), and 6'''-feruloylispinosin (5). **Conclusion** Compound 1 is a new flavone C-glycoside named 6", 6'''-diferuloylisospinosin. Compound 2 is reported from the genus *Ziziphus* Mill. for the first time.

Key words: *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chou; *Ziziphi Spinosae Semen*; flavone C-glycoside; 6", 6'''-diferuloylisospinosin; kaempferol-3-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-glucopyranoside; spinosin

酸枣仁为鼠李科枣属植物酸枣 *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chou 的干燥成熟种子。其药用始载于《神农本草经》，列为上品，《本草纲目》列为本部类，是养心安神首选药品^[1]。其性平，味甘、酸，归肝、胆、心经，用于治疗虚烦不眠、惊悸多梦、体虚多汗、津伤口渴等症。目前，

关于酸枣仁的化学成分报道主要为皂苷类、三萜酸类、黄酮类及生物碱类^[2-11]。本实验对酸枣仁的 70% 乙醇提取物进行化学成分研究, 分离得到 5 个黄酮碳苷类化合物, 分别鉴定为 6", 6'''-二阿魏酰异斯皮诺素(6", 6'''-diferuloylisospinosin, 1), 山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-[α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-

收稿日期: 2014-07-08

作者简介: 李 敏(1989—), 女, 海南海口人, 暨南大学 2012 级硕士研究生, 研究方向为中药及天然药物活性成分研究。

Tel: 13719461664 E-mail: limin98_980lun@163.com

*通信作者 戴 毅 Tel: (020)85220785 E-mail: daiyi1004@163.com

吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-glucopyranoside, **2**), 斯皮诺素 (spinosin, **3**), 异斯皮诺素 (isospinosin, **4**), 6'''-阿魏酰斯皮诺素 (6'''-feruloylspinosin, **5**)。化合物 **1** 为 1 个新的黄酮碳苷化合物, 命名为 6'', 6'''-二阿魏酰异斯皮诺素。化合物 **2** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

LCQ Advantage MAX 质谱仪 (美国 Finnigan 公司), Synapt G2 质谱仪 (美国 Waters 公司), Avance-300/400 超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司), SHIMADZU LC-6AD 系列制备型高效液相色谱。制备高效液相色谱柱为 C_{18} 柱 (250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m, Cosmosil)。薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂), D-101 大孔树脂 (天津), ODS (日本 YMC 公司), Sephadex LH-20 填料 (GE 公司), Toyopearl HW-40 填料 (Toyo Soda MFG 公司), 色谱纯甲醇 (山东禹王有限公司), 色谱纯乙腈 (迪马公司), 分析纯化学试剂 (天津富宇精细化工有限公司)。

药材由石家庄以岭药业提供, 并由河北以岭医药研究院中药标本室田青存药师鉴定为酸枣 *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chou 的成熟干燥种子, 标本 (2011ZX09201-201-28) 保存于暨南大学药学院中药及天然药物研究所。

2 提取与分离

酸枣仁 14.5 kg 粗碎后, 以 80 L 70%乙醇提取 4 次, 每次 2 h。提取液浓缩后得到浸膏 1.78 kg, 以 10 倍量水混悬、离心、滤过后进行 D-101 大孔树脂柱色谱分离, 分别用 3 倍体积的水及 30%、50%、70%、95%乙醇进行洗脱, 得到的馏份减压浓缩后, 得到 5 个馏份 Fr. A~E。取酸枣仁 70%乙醇洗脱部位 (SZR-D) 69 g 通过硅胶柱色谱氯仿-甲醇洗脱得到 12 个馏份 Fr. D1~D12, 再取氯仿-甲醇 (85:15) 的 D9 馏份进行 ODS 柱色谱分离, 50%甲醇水洗脱再经 HW-40 柱色谱及制备型 HPLC 分离得到化合物 **5** (25.4 mg)。70%甲醇水洗脱得到 D9 馏份再过 HW-40 柱色谱, 得到的 60%甲醇水洗脱下的馏份经 HPLC 制备得到化合物 **1** (16.5 mg)。取氯仿-甲醇 (8:2) 的 D10 馏份进行 ODS 柱色谱、HW-40 柱色谱和制备型 HPLC 得到化合物 **4** (4.5 mg)。取氯仿-甲醇 (7:3) 的 D11 馏份进行 ODS 柱色谱和制备型 HPLC 得到化合物 **3** (7.7 mg)。取酸枣仁 50%

乙醇洗脱部位 (SZR-C) 106.4 g 通过硅胶柱色谱氯仿-甲醇 (8:2) 洗脱馏份经过 ODS 柱色谱和制备型 HPLC 分别得到化合物 **2** (21.2 mg)。

化合物 **1** 的水解及衍生化反应: 取化合物 **1** (1.5 mg), 加入 2 mol/L HCl (2 mL), 置于 90 $^{\circ}$ C 水浴中反应 2 h。将混合物蒸干, 加入 1 mL 水混悬, 再加入等体积的水饱和的氯仿萃取。移除氯仿层, 水层蒸干。样品继续进行衍生化实验: 加入左旋半胱氨酸甲酯盐酸盐 (2.5 mg) 于吡啶 (1 mL) 中溶解, 置于 60 $^{\circ}$ C 水浴下反应 1 h。再加入邻甲基异硫代异氰酸酯 (5 μ L), 继续在 60 $^{\circ}$ C 下反应 1 h。反应完成后, 直接作为供试品, 以进行 HPLC 分析。单糖对照品 (*D*-葡萄糖、*L*-葡萄糖各 2.0 mg) 采用相同的方法进行衍生化反应, 反应后直接作为 HPLC 供试品^[12]。

HPLC 分析条件: 色谱柱: Ultimate TM, XB- C_{18} (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m, Welch Materials Inc.)。流动相为 25%乙腈-水 (含 0.1%乙酸); 体积流量 0.8 mL/min; 柱温 35 $^{\circ}$ C; 检测波长 250 nm。HPLC 分析结果显示化合物 **1** 中含有 *D*-葡萄糖 (t_R =23.02 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色固体。 $[\alpha]_D^{23} +7.0^{\circ}$ (*c* 0.1, MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 213 (4.79), 327 (4.79), 为黄酮类化合物的紫外特征吸收。ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 961 $[M+H]^+$, 959 $[M-H]^-$, 提示相对分子质量为 960。HR-ESI-TOF-MS 正离子模式显示 m/z : 961.277 3 $[M+H]^+$ ($C_{48}H_{49}NO_{21}$, 计算值 961.276 6), 确定分子式为 $C_{48}H_{48}O_{21}$, 不饱和度为 25。通过与异斯皮诺素 (化合物 **4**) 的 ^{13}C -NMR 的数据进行比对 (表 1), 发现有 28 个碳信号符合异斯皮诺素的谱学特征。对化合物 **1** 进行了酸水解及衍生化, 确定化合物 **1** 含有 *D*-葡萄糖。而根据糖端基质子的耦合常数 δ_H 4.90 (d, J =10.2 Hz), δ_H 4.07 (d, J =7.8 Hz) 确定葡萄糖为 β 构型。通过 1H - 1H COSY、HSQC 及 HMBC 谱, 对糖基片段的碳氢信号进行了归属。在 HMBC 谱中 (图 1), 糖的端基氢信号 H-1'' 与 C-7/C-8/C-9 存在远程相关, 可确定糖基以碳碳单键连在黄酮苷元的 C-8 位上。H-1''' 和 C-2'' 存在远程相关, 提示第 2 个糖片段连接于上述糖的 2'' 位上。同时, 2 个糖基的 6 位 H-6'' (δ_H 4.53, 4.16), H-6''' (δ_H 3.89, 3.69) 分别和羰基碳信号 C-9'''' (δ_C 166.8) C-9'''' (δ_C 166.5) 相关, 提示 2 个糖基的 6 位均发生酯化。

表1 化合物1的¹H-NMR和¹³C-NMR (600/150 MHz, DMSO-*d*₆) 数据
Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR (600/150 MHz, DMSO-*d*₆) data of compound 1

碳位	δ _C	δ _H	碳位	δ _C	δ _H
2	163.9		4'''	68.9	2.91 (t, <i>J</i> = 9.0 Hz)
3	102.4	6.74 (s)	5'''	73.6	2.80 (m)
4	182.1		6'''	62.4	3.89 (m), 3.69 (m)
5	161.9		1''''	125.6	
6	95.0	6.44 (s)	2''''	111.0	7.31 (d, <i>J</i> = 1.8 Hz)
7	163.4		3''''	147.9	
8	104.4		4''''	149.4	
9	155.3		5''''	115.5	6.82 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz)
10	104.3		6''''	123.2	7.09 (dd, <i>J</i> = 8.4, 1.8 Hz)
1'	121.0		7''''	144.8	7.48 (d, <i>J</i> = 15.6 Hz)
2', 6'	128.7	7.97 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz)	8''''	114.2	6.28 (d, <i>J</i> = 15.6 Hz)
3', 5'	116.0	6.92 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz)	9''''	166.5	
4'	161.6		3''''-OCH ₃	55.6	3.72 (s)
5-OH		13.34 (s)	1''''	125.3	
7-OCH ₃	56.5	3.84 (s)	2''''	111.2	7.13 (d, <i>J</i> = 1.8 Hz)
1''	71.6	4.90 (d, <i>J</i> = 10.2 Hz)	3''''	148.0	
2''	79.6	4.16 (m)	4''''	149.5	
3''	78.3	3.61 (m)	5''''	115.5	6.73 (d, <i>J</i> = 8.4 Hz)
4''	70.4	3.53 (t, <i>J</i> = 9.0 Hz)	6''''	123.0	6.93 (dd, <i>J</i> = 8.4, 1.8 Hz)
5''	78.0	3.61 (m)	7''''	145.4	7.47 (d, <i>J</i> = 15.6 Hz)
6''	63.8	4.53 (d, <i>J</i> = 11.4 Hz), 4.16 (m)	8''''	113.8	6.31 (d, <i>J</i> = 15.6 Hz)
1'''	104.2	4.07 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz)	9''''	166.8	
2'''	74.5	2.78 (m)	3''''-OCH ₃	55.7	3.85 (s)
3'''	75.9	2.97 (t, <i>J</i> = 9.0 Hz)			

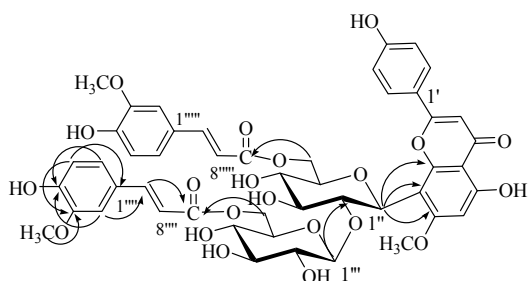


图1 化合物1主要HMBC相关

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound 1

¹H-NMR 谱中, 除异斯皮诺素片段之外, 芳香氢信号 δ_H 7.31 (1H, d, *J* = 1.8 Hz), 7.09 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz), 6.82 (1H, d, *J* = 8.4 Hz); 7.13 (1H, d, *J* = 1.8 Hz), 6.93 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz), 6.73 (1H, d, *J* = 8.4 Hz) 相互耦合, 提示可能存在 2 个 1, 3, 4-三取代的苯环; 氢信号 δ_H 7.48 (1H, d, *J* = 15.6 Hz), 6.28 (1H, d, *J* = 15.6 Hz); 7.47 (1H, d, *J* = 15.6 Hz),

6.31 (1H, d, *J* = 15.6 Hz) 相互耦合, 提示可能存在 2 对反式双键; 高场区还显示氢信号 δ_H 3.85 (3H, s), 3.72 (3H, s) 提示含有 2 个甲氧基。¹³C-NMR 谱中, 共显示 48 个碳信号。除异斯皮诺素部分外, 还有 8 个季碳, 10 个叔碳, 2 个甲氧基碳共 20 个信号。通过 HSQC 将碳氢直接相关归属。在 HMBC 谱中, H-2'''与季碳信号 δ_C 149.4, 双键碳信号 δ_C 144.8 有相关, 可以确定两个碳分别为 C-4'''和 C-7'''; H-5'''与 2 个季碳信号 δ_C 147.9 和 125.6 相关, 确定两个碳分别为 C-3'''和 C-1'''. 甲氧基氢信号 δ_C 3.85 和 C-3'''相关, 确定甲氧基连接在 C-3'''上。H-7'''与羰基碳信号 δ_C 166.5 相关, 确定双键与 C-9'''直接相连, 由此得到阿魏酰基基团结构。同理可得到另外 1 个阿魏酰基基团。二者分别连在异斯皮诺素片段的外侧和内侧糖基的 6 位上。综合上述分析, 经文献检索, 确定化合物 1 为 1 个新的黄酮碳苷化合物,

命名为6'', 6'''-二阿魏酰异斯皮诺素。

化合物2: 黄色固体。ESI-MS m/z : 749 $[M+Na]^+$, 725 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.38 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.17 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 8.02 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2' 6'), 6.88 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3' 5'), 5.57 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 5.57 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'''), 4.58 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'''), 4.34 (1H, brs, H-1'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.8 (C-2), 132.8 (C-3), 177.3 (C-4), 161.2 (C-5), 98.8 (C-6), 164.5 (C-7), 93.7 (C-8), 156.4 (C-9), 103.7 (C-10), 120.9 (C-1'), 130.9 (C-2' 6'), 115.2 (C-3' 5'), 159.9 (C-4'), 98.2 (C-1''), 81.6 (C-2''), 76.7 (C-3''), 69.5 (C-4''), 75.7 (C-5''), 66.1 (C-6''), 104.4 (C-1'''), 73.7 (C-2'''), 76.0 (C-3'''), 69.4 (C-4'''), 65.6 (C-5'''), 100.4 (C-1'''), 70.3 (C-2'''), 70.6 (C-3'''), 71.8 (C-4'''), 68.2 (C-5'''), 17.6 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物2为山柰酚-3-*O*- β -*D*-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-[α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物3: 黄色固体。ESI-MS m/z : 631 $[M+Na]^+$, 607 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.84/6.81 (1H, s, H-3), 6.81/6.77 (1H, s, H-8), 7.95 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2' 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3' 5'), 3.90 (3H, s, -OCH₃), 4.68/4.67 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-1''), 4.16 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-1'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.7 (C-2), 102.7/102.6 (C-3), 182.2/181.9 (C-4), 159.7 (C-5), 108.6/108.5 (C-6), 165.0 (C-7), 90.7/90.2 (C-8), 157.0/156.9 (C-9), 104.4/104.1 (C-10), 120.2/120.1 (C-1'), 128.5 (C-2' 6'), 116.2 (C-3' 5'), 160.5 (C-4'), 56.5/56.1 (-OCH₃), 71.0/70.7 (C-1''), 81.2/80.7 (C-2''), 78.7/78.3 (C-3''), 70.4 (C-4''), 81.9/81.6 (C-5''), 61.5 (C-6''), 105.4/ 105.2 (C-1'''), 74.7/74.5 (C-2'''), 76.6/76.4 (C-3'''), 69.5/69.2 (C-4'''), 76.4/76.3 (C-5'''), 60.6/60.1 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物3为斯皮诺素。

化合物4: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 631 $[M+Na]^+$, 643 $[M+Cl]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.47 (1H, s, H-3), 6.78 (1H, s, H-6), 8.02 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2' 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3' 5'), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 4.83 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-1''), 4.05 (1H, t, $J = 9.3$ Hz, H-1'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.4 (C-2), 102.5 (C-3), 182.2 (C-4),

161.5 (C-5), 95.1 (C-6), 164.2 (C-7), 104.7 (C-8), 155.3 (C-9), 104.2 (C-10), 121.3 (C-1'), 129.0 (C-2' 6'), 115.9 (C-3' 5'), 161.6 (C-4'), 56.6 (-OCH₃), 71.4 (C-1''), 80.9 (C-2''), 78.2 (C-3''), 70.1 (C-4''), 81.8 (C-5''), 60.9 (C-6''), 104.9 (C-1'''), 74.5 (C-2'''), 76.1 (C-3'''), 69.4 (C-4'''), 76.1 (C-5'''), 60.2 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物4为异斯皮诺素。

化合物5: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 807 $[M+Na]^+$, 783 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.71/6.69 (1H, s, H-3), 6.67/6.53 (1H, s, H-8), 7.81 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2' 6'), 6.90/6.85 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3' 5'), 4.70/4.68 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1''), 4.25 (1H, t, $J = 9.2$ Hz, H-1'''), 7.18/7.05 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2'''), 6.78/6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'''), 6.93/6.79 (1H, dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, H-6'''), 7.22/7.09 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7'''), 6.24/6.16 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.9/ 163.6 (C-2), 103.1/102.9 (C-3), 182.3/181.8 (C-4), 160.8/159.5 (C-5), 108.7 (C-6), 165.2/164.2 (C-7), 90.6/89.9 (C-8), 157.0/156.9 (C-9), 104.5/104.0 (C-10), 121.2/121.1 (C-1'), 128.6/128.5 (C-2' 6'), 115.9/115.8 (C-3' 5'), 161.3 (C-4'), 56.4/56.1 (-OCH₃), 71.0/70.7 (C-1''), 81.7/80.2 (C-2''), 78.8/78.6 (C-3''), 70.4/70.3 (C-4''), 82.0 (C-5''), 61.5 (C-6''), 105.7/105.2 (C-1'''), 74.5/74.4 (C-2'''), 76.3 (C-3'''), 68.9/68.7 (C-4'''), 73.4/73.2 (C-5'''), 62.4/62.1 (C-6'''), 125.5/125.3 (C-1'''), 110.9/110.8 (C-2'''), 147.9 (C-3'''), 149.3 (C-4'''), 115.4 (C-5'''), 123.2/123.0 (C-6'''), 144.8/ 144.7 (C-7'''), 114.1/113.6 (C-8'''), 166.3/166.2 (C-9'''), 55.7/55.6 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物5为6'''-阿魏酰斯皮诺素。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] Otsuka H, Akiyama T, Kawai K I. The structure of jujubosides A and B, the saponins isolated from the seeds of *Zizyphus jujuba* [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17(8): 1349-1352.
- [3] Cheng G, Bai Y J, Zhao Y Y. Flavonoids from *Zizyphus jujuba* Mill. var. *spinosa* [J]. *Tetrahedron*, 2000, 56(45): 8915-8920.
- [4] Zhang L, Xu Z L, Wu C F. Two new flavonoid glycosides from *Zizyphi Spinosa* Semen [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(2): 121-128.

- [5] Xie Y Y, Xu Z L, Wang H. A novel spinosin derivative from *Ziziphi Spinosae Semen* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(12): 1151-1157.
- [6] Wang Y, Dai Y, Yao X S. New triterpene glycosides from *Ziziphi Spinosae Semen* [J]. *Fitoterapia*, 2013, 90: 185-191.
- [7] Yoshikawa M, Murakami T, Ikebata A. Bioactive saponins and glycosides. X. on the constituents of *Ziziphi Spinosae Semen*, the seeds of *Zizyphus jujuba* Mill. var. *spinosa* Hu (1): structures and histamine release-inhibitory effect of jujubosides A1 and C and acetyljujuboside B [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(7): 1186-1192.
- [8] Matsuda H, Murakami T, Ikebata A. Bioactive saponins and glycosides XIV. Structure elucidation and immunological adjuvant activity of novel protojujubogenin type triterpene bisdesmosides, protojujubosides A, B, and B1, from the seeds of *Zizyphus jujuba* var. *spinosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(12): 1744-1748.
- [9] Park M H, Suh D Y, Han B H. Absolute configuration of a cyclopeptide alkaloid, sanjoinine-G1, from *Zizyphus vulgaris* var. *spinosa* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(3): 701-704.
- [10] Han B H, Park M H, Han Y N. Aporphine and tetrahydrobenzylisoquinoline alkaloids from the seeds of *Zizyphus vulgaris* var. *spinosa* [J]. *Arch Pharm Res*, 1989, 12(4): 263-268.
- [11] Jiang J G, Huang X J, Chen J. Comparison of the sedative and hypnotic effects of flavonoids, saponins, and polysaccharides extracted from *Semen Zizyphus jujube* [J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21(4): 310-320.
- [12] Tanaka T, Nakashima T, Ueda T. Facile discrimination of aldose enantiomers by reversed-phase HPLC [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(6): 899-901.
- [13] Gao D F, Xu M, Zhao P. Kaempferol acetylated glycosides from the seed cake of *Camellia oleifera* [J]. *Food Chem*, 2011, 124(2): 432-436.