

东北岩高兰醋酸乙酯萃取物化学成分研究

赵明^{1,2}, 徐阳宏¹, 乌兰托娅³, 赵媛¹, 李军¹, 时志春¹, 王金兰¹, 王丹¹, 张树军¹

1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

2. 黑龙江省工业大麻加工技术创新中心, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

3. 呼伦贝尔学院, 内蒙古 呼伦贝尔 021008

摘要: 目的 研究东北岩高兰 *Empetrum nigrum* var. *japonicum* 的化学成分。方法 采用溶剂萃取、硅胶柱色谱、高效液相色谱等方法进行分离纯化, 通过理化性质及波谱数据分析鉴定结构。结果 从东北岩高兰醋酸乙酯萃取物中分离得到 22 个化合物, 分别鉴定为 3,4-二羟基苯甲酸 (1)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸 (2)、3,4-二羟基苯甲酸甲酯 (3)、二氢松柏醇 (4)、(6S,9R)-6,9-二羟基-3-酮- α -紫罗兰醇 (5)、(6R,9R)-9-羟基-3-酮- α -紫罗兰醇 (6)、苯丙酸 (7)、槲皮素 3-O-(6"-苯甲酰)- β -D-吡喃半乳糖苷 (8)、胡萝卜苷 (9)、槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (10)、苯丙醇-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (11)、山楂酸 (12)、芦丁 (13)、槲皮素-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷 (14)、苯甲醇-O-(6-O- α -L-呋喃阿拉伯糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (15)、肉桂醇-O-(6-O- α -L-呋喃阿拉伯糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (16)、槲皮素-3-O-(2-O- α -L-吡喃鼠李糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (17)、山柰酚-3-O-(2-O- α -L-吡喃鼠李糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (18)、2 α ,3 β -二羟基-12-烯-28-乌苏酸 (19)、foliachinenoside A₂ (20)、山柰酚-3-O-芸香糖苷 (21)、异鼠李素-3-O-芸香糖苷 (22)。结论 化合物 1~6、8、11~13、15~22 为首次从东北岩高兰中分离得到。

关键词: 东北岩高兰; 紫罗兰酮; (6R,9R)-9-羟基-3-酮- α -紫罗兰醇; 槲皮素 3-O-(6"-苯甲酰)- β -D-吡喃半乳糖苷; 山楂酸; 芦丁; 异鼠李素-3-O-芸香糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2020)13-3399-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.13.006

Chemical constituents of ethyl acetate extracts of *Empetrum nigrum* var. *japonicum*

ZHAO Ming^{1,2}, XU Yang-hong¹, WULAN Tuo-ya³, ZHAO Yuan¹, LI Jun¹, SHI Zhi-chun¹, WANG Jin-lan¹, WANG Dan¹, ZHANG Shu-jun¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

2. Heilongjiang Innovation Center of Industrial Hemp Processing Technology, Qiqihar 161006, China

3. HulunBuir College, HulunBuir 021008, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Empetrum nigrum* var. *japonicum*. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel column chromatography and HPLC, and its structure was identified by their spectral data and physicochemical properties analysis. **Results** Twenty-two compounds were isolated from ethyl acetate extracts of *E. nigrum* var. *japonicum* with the structures identified as 3,4-dihydroxybenzoic acid (1), 3-methoxy-4-hydroxybenzoic acid (2), methyl-3,4-dihydroxybenzoate (3), dihydroconiferyl alcohol (4), (6S,9R)-vomifolol (5), (6R,9R)-9-hydroxy-3-one- α -ionol (6), phenylpropionic acid (7) quercetin-3-O-(6"-benzoyl)- β -D-galactoside (8), daucosterol (9), quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside (10), phenylpropyl-O- β -D-glucopyranoside (11), maslinic acid (12), rutin (13), quercetin-3-O- β -D-galactoside (14), benzyl-(6-O- α -L-arabinofuranosyl)-O- β -D-glucopyranoside (15), cinnamol-O-(6-O- α -L-arabinopyranosyl)- β -D-glucopyranoside (16), quercetin-3-O-neohesperidoside (17), kaempferol-3-O-neohesperidoside (18), 2 α ,3 β -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (19), foliachinenoside A₂ (20), kaempferol-3-O-rutinoside (21) and isorhamnetin-3-O-rutinoside (22). **Conclusion** Compounds 1~6, 8, 11~13, 15~22 were isolated from *E. nigrum* var. *japonicum* for the first time.

收稿日期: 2019-11-02

基金项目: 黑龙江省属高等学校基本科研业务费项目 (YSTSXK201808); 内蒙古自治区自然科学基金资助 (2017MS0212); 齐齐哈尔大学研究生创新科研项目 (YJSCX2018-018X); 呼伦贝尔市科技计划项目 (2016.01)

作者简介: 赵明 (1974—), 男, 博士, 教授, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: qqhrzhaoming@163.com

Key words: *Empetrum nigrum* L. var. *japonicum* K. Koch; lonone; (6*R*,9*R*)-9-hydroxy-3-one- α -ionol; quercetin-3-*O*-(6''-benzoyl)- β -*D*-galactoside; maslinic acid; rutinum; isorhamnetin-3-*O*-rutinoside

东北岩高兰 *Empetrum nigrum* L. var. *japonicum* K. Koch 蒙文名哈日-阿日查,为岩高兰科岩高兰属常绿小灌木,主产于大兴安岭,又名夜明豆,属珍稀植物,是岩高兰科在中国仅有的 1 个变种^[1]。东北岩高兰全株可入药,枝叶可补脾和胃,果可滋阴养肝明目^[2-4],药理研究表明东北岩高兰醋酸乙酯部位能够减轻急性肝功能衰竭(ALF)的损伤程度,具有保肝作用^[5]。在前期研究^[6-7]的基础上,本实验对东北岩高兰醋酸乙酯萃取物的化学成分进行研究,从中分离得到 22 个化合物,分别鉴定为 3,4-二羟基苯甲酸(3,4-dihydroxybenzoic acid, **1**)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸(3-methoxy-4-hydroxybenzoic acid, **2**)、3,4-二羟基苯甲酸甲酯(methyl-3,4-dihydroxy-benzoate, **3**)、二氢松柏醇(dihydroconiferyl alcohol, **4**)、(6*S*,9*R*)-6,9-二羟基-3-酮- α -紫罗兰醇[(6*S*,9*R*)-vomifoliol, **5**]、(6*R*,9*R*)-9-羟基-3-酮- α -紫罗兰醇[(6*R*,9*R*)-9-hydroxy-3-one- α -ionol, **6**]、苯丙酸(phenylpropionic acid, **7**)、槲皮素 3-*O*-(6''-苯甲酰)- β -*D*-吡喃半乳糖苷[quercetin-3-*O*-(6''-benzoyl)- β -*D*-galactoside, **8**]、胡萝卜苷(daucosterol, **9**)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(quercetin-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **10**)、苯丙醇-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(phenylpropyl-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **11**)、山楂酸(maslinic acid, **12**)、芦丁(rutin, **13**)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-吡喃半乳糖苷(quercetin-3-*O*- β -*D*-galactoside, **14**)、苯甲醇-*O*-(6-*O*- α -*L*-呋喃阿拉伯糖基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷[benzyl-(6-*O*- α -*L*-arabinofuranosyl)- β -*D*-glucopyranoside, **15**]、肉桂醇-*O*-(6-*O*- α -*L*-呋喃阿拉伯糖基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷[cinnamol-*O*-(6-*O*-*L*-arabinopyranosyl)- β -*D*-glucopyranoside, **16**]、槲皮素-3-*O*-(2-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(quercetin-3-*O*-neohesperidoside, **17**)、山柰酚-3-*O*-(2-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(kaempferol-3-*O*-neohesperidoside, **18**)、2 α ,3 β -二羟基-12-烯-28-乌苏酸(2 α ,3 β -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid, **19**)、foliachinenoside A₂ (**20**)、山柰酚-3-*O*-芸香糖苷(kaempferol-3-*O*-rutinoside, **21**)、异鼠李素-3-*O*-芸香糖苷(isorhamnetin-3-*O*-rutinoside, **22**)。化合物 **1**~**6**、**8**、**11**~**13**、**15**~**22** 为首次从东北岩高兰中

分离得到。

1 仪器与材料

X-6 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); Bruker AV-600 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司, TMS 为内标); Q-Exactive Orbitrap MS 质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); SHIMADZU 高效液相色谱仪(日本岛津公司); LC-20AR 泵, RID-20A 视差折光检测器, Sunfire™ Prep C₁₈ OBD™ (100 mm×19 mm, 5 μ m) 不锈钢柱; Agela Technologies 中压制备液相(中国博纳杰艾尔公司), 紫外检测器, C₁₈ (120 g, 40~60 μ m) 色谱柱; 柱色谱用硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品; 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂产品。

药材于 2013 年 8 月购买于内蒙古自治区根河市, 经呼伦贝尔学院乌兰托娅教授鉴定为东北岩高兰 *Empetrum nigrum* L. var. *japonicum* K. Koch 地上部分, 标本(YGL-201308)收藏于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的东北岩高兰地上部分 7.5 kg 粉碎, 用甲醇 48 L 室温浸泡 3 d 后滤过, 重复 4 次, 合并甲醇浸提液, 浓缩至 500 mL, 加水混悬, 依次用正己烷、醋酸乙酯 1.5 L, 萃取 4 次, 合并相同溶剂萃取液减压浓缩至恒定质量, 得到正己烷萃取物 384.2 g、醋酸乙酯萃取物 598.5 g。

取东北岩高兰醋酸乙酯萃取物 30.0 g, 经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(7:3, 6.0 L)、醋酸乙酯(4.0 L)、醋酸乙酯-甲醇(8:2, 4.0 L)洗脱, 经薄层色谱(TLC)检测合并相近流分, 减压浓缩至恒定质量, 得 6 个组分(F1~F6)。

F2(4.6 g)经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯(6:4, 3.0 L)、醋酸乙酯(1.5 L)、醋酸乙酯-甲醇(7:3, 1.5 L)洗脱, 合并相同流分得 5 个组分(F2-1~F2-5)。F2-2(827.0 mg)用半制备高效液相色谱(甲醇-水 8:2, 体积流量 4 mL/min)分离得到 2 个组分(F2-2-1~F2-2-2)。F2-2-1(103.1 mg)用半制备高效液相色谱(甲醇-水 55:45, 体积流量 4 mL/min)分离得到化合物 **1**(1.8 mg, t_R =6.9 min)、**2**(2.5 mg, t_R =9.9 min)、**3**(1.3 mg, t_R =13.7 min); F2-2-2(73.5 mg)用半制备高效液

相色谱(甲醇-水 6:4, 体积流量 4 mL/min)分离得到化合物 **4** (6.4 mg, $t_R=7.1$ min)、**5** (11.8 mg, $t_R=7.5$ min)、**6** (2.7 mg, $t_R=12.2$ min)、**7** (3.8 mg, $t_R=15.9$ min)。F2-4 (1.5 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 (3:7, 1.0 L)、醋酸乙酯 (0.6 L)、醋酸乙酯-甲醇 (8:2, 0.5 L)、甲醇 (0.5 L) 洗脱, 合并相同流分得 3 个组分 (F2-4-1~F2-4-3)。F2-4-2 (808.0 mg) 用半制备高效液相色谱 (甲醇-水 6:4, 体积流量 4 mL/min) 分离得到 2 个组分 (F2-4-1-1~F2-4-1-2)。F2-4-1-1 (256.0 mg) 用半制备高效液相色谱 (甲醇-水 45:55, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **8** (5.4 mg, $t_R=36.5$ min)。

F3 (5.3 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用醋酸乙酯 (6.0 L)、醋酸乙酯-甲醇 (8:2, 2.5 L)、甲醇 (1.0 L) 洗脱, 合并相同流分得 4 个组分 (F3-1~F3-4)。F3-2 (462.0 mg) 甲醇重结晶得到化合物 **9** (31.3 mg)。F3-3 (440.2 mg) 用半制备高效液相色谱 (甲醇-水 8:2, 体积流量 4 mL/min) 分离得到 3 个组分 (F3-3-1~F3-3-3)。F3-3-2 (177.5 mg) 用 HPLC 甲醇-水 (6:4, 体积流量 4 mL/min) 分离得到 4 个组分 (F3-3-2-1~F3-3-2-4)。F3-3-2-1 (30.0 mg) 用 HPLC 甲醇-水 (45:55, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **10** (11.0 mg, $t_R=18.6$ min); F3-3-2-1 (35.2 mg) 用半制备高效液相色谱 (甲醇-水 55:45, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **11** (14.3 mg, $t_R=13.4$ min)。

F4 (1.0 g) 甲醇重结晶得到化合物 **12** (20.3 mg), 母液经硅胶柱色谱分离, 依次用醋酸乙酯 (1.0 L)、醋酸乙酯-甲醇 (9.5:0.5, 0.8 L)、醋酸乙酯-甲醇 (8:2, 0.5 L)、醋酸乙酯-甲醇 (5:5, 0.5 L) 洗脱, 合并相同流分得 6 个组分 (F4-1~F4-6)。F4-1 (159.9 mg) 用半制备高效液相色谱 (甲醇-水 6:4, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **13** (47.7 mg, $t_R=5.4$ min)。F4-2 (67.4 mg) 甲醇重结晶得到化合物 **14** (46.3 mg)。F4-3 (179.5 mg) 用半制备高效液相色谱 (甲醇-水 5:5, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **15** (16.0 mg, $t_R=6.1$ min)、**16** (19.1 mg, $t_R=9.7$ min)。F4-5 (179.5 mg) 用半制备高效液相色谱 (甲醇-水 45:55, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **17** (11.3 mg, $t_R=12.6$ min)、**18** (8.8 mg, $t_R=17.8$ min)。

F5 (1.5 g) 用甲醇重结晶得到化合物 **19** (13.3

mg), 母液用中压制备液相 (检测波长 210 nm, 甲醇-水 (30:70→90:10 梯度洗脱, 体积流量 10 mL/min) 分离得到 4 个组分 (F5-1~F5-4)。F5-2 (46.8 mg) 用半制备高效液相色谱 (甲醇-乙腈-水 1.5:1.5:7, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **20** (6.6 mg, $t_R=24.3$ min)。F5-3 (44.0 mg) 用半制备高效液相色谱 (甲醇-乙腈-水 1.25:1.25:7.5, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **21** (3.4 mg, $t_R=30.3$ min)、**22** (3.8 mg, $t_R=34.2$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, mp 195~197 °C; ESI-MS m/z : 177.01 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_7H_6O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.33 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2), 7.28 (1H, dd, $J=8.2, 1.6$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.8 (-COOH), 150.5 (C-4), 145.3 (C-3), 122.3 (C-6), 122.2 (C-1), 117.0 (C-2), 115.6 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **1** 为 3,4-二羟基苯甲酸。

化合物 **2**: 白色粉末, mp 210~212 °C; ESI-MS m/z : 191.03 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_8H_8O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.44 (1H, dd, $J=8.6, 1.2$ Hz, H-6), 7.43 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-2), 6.84 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.9 (-COOH), 151.4 (C-4), 147.6 (C-3), 123.9 (C-6), 122.5 (C-1), 115.5 (C-5), 113.2 (C-2), 55.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸。

化合物 **3**: 无色粉末, mp 133~135 °C; ESI-MS m/z : 191.03 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_8H_8O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.34 (2H, d, $J=2.1$ Hz, H-2), 7.31 (1H, dd, $J=6.2, 2.1$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J=6.2$ Hz, H-5), 3.76 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.6 (C-7), 150.9 (C-4), 145.5 (C-3), 122.2 (C-1), 120.9 (C-6), 116.7 (C-5), 115.7 (C-2), 52.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为 3,4-二羟基苯甲酸甲酯。

化合物 **4**: 白色粉末, mp 63~65 °C; 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.73 (1H, d, $J=1.4$ Hz, H-2), 6.65 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H-5), 6.55 (1H, dd, $J=7.9, 1.4$ Hz, H-6), 3.73 (3H, s, 3-OCH₃), 3.38 (2H, m, H-1'), 2.48 (2H, m, H-2'), 1.66 (2H, m, H-3'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.8 (C-3), 144.8

(C-4), 133.4 (C-1), 120.7 (C-6), 115.7 (C-5), 112.9 (C-2), 60.6 (C-1'), 56.0 (-OCH₃), 35.1 (C-2'), 31.7 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为二氢松柏醇。

化合物 **5**: 无色油状物, $[\alpha]_D^{25} +23^\circ$ (c 0.033, MeOH); ESI-MS m/z : 247.13 $[M+Na]^+$, 分子式为 C₁₃H₂₀O₃。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.90 (2H, m, H-4), 5.85 (1H, dd, $J = 15.6, 4.8$ Hz, H-8), 5.77 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 4.41 (1H, m, H-9), 2.46 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2a), 2.25 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2b), 1.91 (1H, d, $J = 0.8$ Hz, H-13), 1.30 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.08 (3H, s, H-11), 1.01 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 198.2 (C-3), 163.1 (C-5), 135.7 (C-8), 129.0 (C-7), 126.9 (C-4), 79.1 (C-6), 68.1 (C-9), 49.7 (C-2), 41.2 (C-1), 24.1 (C-11), 23.8 (C-12), 22.9 (C-10), 19.0 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为 (6S,9R)-6,9-二羟基-3-酮- α -紫罗兰醇。

化合物 **6**: 无色油状物, $[\alpha]_D^{25} +12^\circ$ (c 0.011, MeOH); ESI-MS m/z : 231.13 $[M+Na]^+$, 分子式为 C₁₃H₂₀O₂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.91 (2H, m, H-4), 5.68 (1H, dd, $J = 9.2, 7.3$ Hz, H-7), 5.55 (1H, dd, $J = 9.2, 7.3$ Hz, H-8), 4.35 (2H, m, H-9), 2.34 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2a), 2.09 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2b), 1.89 (3H, s, H-13), 1.28 (3H, d, $J = 3.2$ Hz, H-10), 1.04 (3H, s, H-11), 0.98 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 199.2 (C-3), 161.9 (C-5), 138.4 (C-8), 126.7 (C-7), 125.9 (C-4), 68.4 (C-6), 55.4 (C-9), 47.45 (C-2), 36.2 (C-1), 27.9 (C-11), 27.2 (C-12), 25.5 (C-13), 23.67 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为 (6R,9R)-9-羟基-3-酮- α -紫罗兰醇。

化合物 **7**: 白色粉末, mp 47~50 °C; ESI-MS m/z : 173.05 $[M+Na]^+$, 分子式为 C₉H₁₀O₂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.30 (2H, m, H-2, 6), 7.22 (3H, m, H-3~5), 2.97 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-8), 2.69 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-7); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 177.1 (C-9), 140.2 (C-1), 128.6 (C-3, 5), 128.3 (C-2, 6), 126.3 (C-4), 35.3 (C-8), 30.6 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为苯丙酸。

化合物 **8**: 黄色粉末, mp 191~193 °C; $[\alpha]_D^{25} +16^\circ$ (c 0.019, MeOH); ESI-MS m/z : 591.11 $[M+Na]^+$, 分子式为 C₂₈H₂₄O₁₃。¹H-NMR (600 MHz,

DMSO-*d*₆) δ : 7.67 (2H, d, $J = 7.4$, H-3''', 7'''), 7.62 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 7.54 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5'''), 7.50 (1H, s, H-2'), 7.30 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4''', 6'''), 6.81 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.33 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, s, H-6), 5.49 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.8 (C-4), 165.8 (C-7), 165.3 (C-1'''), 161.7 (C-5), 156.8 (C-9), 156.5 (C-2), 149.1 (C-4'), 145.4 (C-3'), 133.6 (C-3), 133.5 (C-5'''), 129.2 (C-3''', 7'''), 128.9 (C-4''', 6'''), 122.3 (C-1'), 121.5 (C-6'), 121.5 (C-2'''), 116.3 (C-2'), 115.7 (C-5'), 104.0 (C-10), 101.3 (C-1''), 99.4 (C-6), 94.0 (C-8), 73.5 (C-5''), 73.5 (C-3''), 71.5 (C-2''), 68.8 (C-4''), 64.5 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为槲皮素-3-O-(6''-苯甲酰)- β -D-半乳糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末 (MeOH), mp 280~282 °C; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.33 (1H, dd, $J = 4.7, 2.2$ Hz, H-6), 4.23 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.64 (1H, dddd, $J = 11.8, 5.7, 5.2, 1.3$ Hz, H-3), 3.70~2.98 (6H, m, H-2'~6'), 0.96 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.83 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-29), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.80 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.65 (3H, s, H-18)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为胡萝卜苷。

化合物 **10**: 黄色粉末, mp 225~227 °C; $[\alpha]_D^{25} -8^\circ$ (c 0.025, MeOH); ESI-MS m/z : 487.08 $[M+Na]^+$, 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₂。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.58 (1H, d, $J = 2.2$, H-2'), 7.57 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.39 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 5.46 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.9 (C-4), 164.7 (C-7), 161.7 (C-5), 156.7 (C-9), 156.6 (C-2), 148.9 (C-4'), 145.3 (C-3'), 133.7 (C-3), 122.0 (C-1'), 121.6 (C-6'), 116.6 (C-2'), 115.6 (C-5'), 104.4 (C-10), 101.3 (C-1''), 99.1 (C-6), 93.9 (C-8), 78.0 (C-5''), 77.0 (C-3''), 74.5 (C-2''), 70.4 (C-4''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末, mp 91~93 °C; $[\alpha]_D^{25} +31^\circ$ (c 0.013, MeOH); ESI-MS m/z : 321.13 $[M+Na]^+$, 分子式为 C₁₅H₂₂O₆。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.27 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-3, 5), 7.22 (2H, d, $J = 7.4$ Hz, H-2, 6), 7.17 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4), 4.11 (1H, d,

$J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.67~3.79 (2H, m, H-8), 2.64 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 142.3 (C-1), 128.8 (C-3, 5), 128.7 (C-2, 6), 126.1 (C-4), 103.4 (C-1'), 77.3 (C-5'), 77.2 (C-3'), 73.9 (C-2'), 70.5 (C-4'), 68.3 (C-9), 61.6 (C-6'), 32.0 (C-7), 31.5 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **11** 为苯丙醇-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 无色粉末, mp 256~257 °C; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.17 (1H, m, H-12), 3.41 (1H, m, H-2), 2.73 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3), 1.09 (3H, s, H-23), 0.92 (3H, s, H-27), 0.90 (3H, s, H-24), 0.87 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, s, H-25), 0.71 (3H, d, H-26), 0.70 (3H, s, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 179.0 (C-28), 144.3 (C-13), 121.9 (C-12), 82.7 (C-3), 67.6 (C-2), 55.2 (C-5), 47.5 (C-9), 47.3 (C-8), 46.1 (C-19), 45.9 (C-1), 45.9 (C-17), 41.8 (C-14), 41.3 (C-18), 38.1 (C-10), 38.0 (C-4), 33.8 (C-21), 33.3 (C-29), 32.8 (C-7), 32.6 (C-22), 30.9 (C-20), 28.3 (C-23), 27.6 (C-15), 26.1 (C-27), 23.8 (C-11), 23.8 (C-30), 23.5 (C-16), 18.5 (C-6), 17.8 (C-26), 17.3 (C-24), 16.8 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为山楂酸。

化合物 **13**: 黄色粉末, mp 214~215 °C; $[\alpha]_D^{25} -7^\circ$ (c 0.075, MeOH); ESI-MS m/z : 633.14 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.54 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'), 7.52 (1H, s, H-2'), 6.83 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.18 (1H, s, H-6), 6.37 (1H, s, H-8), 5.33 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 4.38 (1H, s, H-1'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.8 (C-4), 164.7 (C-7), 161.7 (C-5), 157.1 (C-9), 156.9 (C-2), 148.9 (C-4'), 145.2 (C-3'), 133.7 (C-3), 122.1 (C-1'), 121.6 (C-6'), 116.7 (C-2', 5'), 104.4 (C-10), 101.7 (C-1''), 101.2 (C-1'''), 99.1 (C-6), 94.1 (C-8), 76.9 (C-3''), 76.4 (C-5''), 74.5 (C-2''), 72.3 (C-4'''), 71.0 (C-3'''), 70.8 (C-2'''), 70.5 (C-4''), 68.7 (C-5'''), 67.5 (C-6''), 18.2 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为芦丁。

化合物 **14**: 黄色粉末, mp 225~226 °C; $[\alpha]_D^{25} -14^\circ$ (c 0.021, MeOH); ESI-MS m/z : 487.08 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.66 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 7.52 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.37 (1H,

d, $J = 7.4$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.9 (C-4), 164.5 (C-7), 161.6 (C-5), 156.7 (C-2), 156.7 (C-9), 148.9 (C-4'), 145.3 (C-3'), 133.9 (C-3), 122.4 (C-1'), 121.6 (C-6'), 116.4 (C-2'), 115.6 (C-5'), 104.4 (C-10), 102.2 (C-1''), 99.1 (C-6), 94.0 (C-8), 76.31 (C-5''), 73.6 (C-3''), 71.6 (C-2''), 68.4 (C-4''), 60.3 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **14** 为槲皮素-3-*O*- β -D-半乳糖苷。

化合物 **15**: 淡黄色无定形粉末, mp 150~151 °C; $[\alpha]_D^{25} -44^\circ$ (c 0.013, MeOH); ESI-MS m/z : 425.14 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.39 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2, 6), 7.34 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3, 5), 7.27 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4), 4.78 (1H, d, $J = 12$ Hz, H-7a), 4.56 (1H, d, $J = 12$ Hz, H-7b), 4.84 (1H, s, H-1''), 4.24 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 138.4 (C-1), 128.6 (C-3, 5), 128.2 (C-2, 6), 127.9 (C-4), 109.0 (C-1''), 102.5 (C-1'), 84.3 (C-4''), 82.6 (C-2''), 77.7 (C-3''), 77.1 (C-3'), 76.1 (C-5'), 73.9 (C-2'), 71.0 (C-4'), 70.0 (C-7), 67.6 (C-6'), 61.8 (C-5'')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **15** 为苯甲醇-*O*-(6-*O*- α -L-呋喃阿拉伯糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 淡黄色无定形粉末, mp 198~200 °C; $[\alpha]_D^{25} -57^\circ$ (c 0.021, MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.45 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2, 6), 7.34 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3, 5), 7.25 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-4), 6.69 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 6.36 (1H, dt, $J = 16.2, 5.4$ Hz, H-8), 4.41 (1H, dd, $J = 13.8, 5.4$ Hz, H-9a), 4.32 (1H, dd, $J = 13.8, 5.4$ Hz, H-9b), 4.83 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-1''), 4.23 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 137.0 (C-1), 131.9 (C-7), 129.1 (C-3, 5), 128.7 (C-4), 127.7 (C-8), 126.8 (C-2, 6), 109.0 (C-1''), 102.4 (C-1'), 84.3 (C-4''), 82.6 (C-2''), 76.0 (C-5'), 77.1 (C-3'), 77.7 (C-3''), 73.9 (C-2'), 71.0 (C-4'), 69.0 (C-9), 67.7 (C-6'), 61.8 (C-5'')。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **16** 为肉桂醇-*O*-(6-*O*- α -L-呋喃阿拉伯糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **17**: 黄色粉末, mp 248~249 °C; $[\alpha]_D^{25} -54^\circ$ (c 0.015, MeOH); ESI-MS m/z : 633.14 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.61 (1H, dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz, H-6'), 7.52

(1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 5.65 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 5.10 (1H, s, H-1'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.6 (C-4), 161.4 (C-7), 161.4 (C-9), 156.7 (C-2), 156.6 (C-5), 148.6 (C-4'), 145.0 (C-3'), 133.9 (C-3), 121.6 (C-6'), 122.1 (C-1'), 116.3 (C-5'), 115.6 (C-2'), 104.4 (C-10), 101.3 (C-1''), 99.2 (C-1'''), 98.7 (C-6), 94.9 (C-8), 78.4 (C-5''), 77.3 (C-3''), 77.2 (C-2''), 72.1 (C-4'''), 70.9 (C-4''), 70.8 (C-3'''), 70.2 (C-2'''), 68.8 (C-5'''), 61.0 (C-6''), 17.2 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[24-25], 故鉴定化合物 **17** 为槲皮素-3-*O*-(2-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **18**: 黄色粉末, mp 246~248 °C; $[\alpha]_D^{25} -61^\circ$ (c 0.018, MeOH); ESI-MS m/z : 617.14 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.03 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6', 2'), 6.88 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5', 3'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.66 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 5.10 (1H, s, H-1'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.7 (C-4), 164.5 (C-7), 161.4 (C-5), 156.8 (C-4'), 156.7 (C-2), 156.7 (C-9), 133.0 (C-3), 131.2 (C-2', 6'), 121.4 (C-1'), 115.7 (C-3', 5'), 104.4 (C-10), 101.1 (C-1''), 99.3 (C-6), 98.7 (C-1'''), 94.3 (C-8), 78.4 (C-5''), 77.3 (C-3''), 77.2 (C-2''), 72.2 (C-4'''), 70.3 (C-3'''), 70.2 (C-4''), 70.3 (C-2'''), 68.8 (C-5'''), 61.0 (C-6''), 17.3 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **18** 为山柰酚-3-*O*-(2-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **19**: 白色粉末, mp 270~272 °C; ESI-MS m/z : 495.34 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.42 (1H, m, H-2), 2.74 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3), 1.04 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, s, H-27), 0.92 (3H, s, H-29), 0.87 (3H, d, $J = 15.7$ Hz, H-25), 0.82 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-24), 0.75 (3H, s, H-26), 0.71 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.8 (C-28), 138.7 (C-13), 124.9 (C-12), 82.7 (C-3), 67.6 (C-2), 55.2 (C-18), 47.5 (C-5), 47.4 (C-17), 47.3 (C-9), 42.2 (C-1), 40.5 (C-14), 40.4 (C-8), 40.3 (C-4), 40.0 (C-19), 38.9 (C-20), 38.0 (C-10), 36.8 (C-22), 33.1 (C-7), 30.6 (C-21), 29.3 (C-15), 28.0 (C-23), 24.3 (C-16), 23.7 (C-11), 23.4 (C-27), 21.6 (C-24), 18.5 (C-30), 17.7

(C-6), 17.5 (C-26), 17.4 (C-29), 16.9 (C-25)。 以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **19** 为 2 α ,3 β -二羟基-12-烯-28-乌苏酸。

化合物 **20**: 白色粉末, mp 187~189 °C; $[\alpha]_D^{25} +44^\circ$ (c 0.016, MeOH); ESI-MS m/z : 575.17 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{13}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.78 (1H, dd, $J = 8.7, 1.7$ Hz, H-6), 7.54 (1H, dt, $J = 8.7, 1.7$ Hz, H-4), 7.49 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2', 6'), 7.41 (1H, dd, $J = 8.7, 1.7$ Hz, H-3), 7.40 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3', 5'), 7.34 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4'), 7.09 (1H, dt, $J = 8.7, 1.7$ Hz, H-5), 5.34 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-7'a), 5.28 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-7'b), 4.93 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 4.22 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'''), 4.02 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-6''a), 3.65 (1H, dd, $J = 12.4, 1.7$ Hz, H-6''a), 3.63 (1H, m, H-3''), 3.61 (1H, dd, $J = 10.8, 3.1$ Hz, H-6''b), 3.41 (1H, dd, $J = 12.4, 5.7$ Hz, H-6''b), 3.31 (1H, m, H-2''), 3.31 (1H, m, H-3'''), 3.16 (1H, m, H-4''), 3.09 (1H, m, H-5''), 3.03 (1H, m, H-4'''), 3.02 (1H, m, H-5'''), 2.98 (1H, m, H-2'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.3 (C-7), 156.7 (C-2), 136.7 (C-1'), 134.3 (C-4), 130.8 (C-6), 128.9 (C-3', 5'), 128.4 (C-2', 4', 6'), 122 (C-5), 121.3 (C-1), 117.1 (C-3), 103.8 (C-1'''), 101.2 (C-1''), 77.3 (C-5'''), 77.1 (C-5''), 77.0 (C-3'''), 76.6 (C-3''), 74.1 (C-2'''), 73.8 (C-2''), 70.6 (C-4'''), 70.2 (C-4''), 69.0 (C-6''), 66.6 (C-7'), 61.5 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **20** 为 foliachinenoside A_2 。

化合物 **21**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 617.14 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.97 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6', 2'), 6.97 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5', 3'), 6.34 (1H, s, H-8), 6.15 (1H, s, H-6), 5.30 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.37 (1H, s, H-1'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.0 (C-4), 161.7 (C-7), 159.9 (C-5), 158.1 (C-4'), 157.1 (C-2), 157.1 (C-9), 133.7 (C-3), 131.3 (C-2', 6'), 121.4 (C-1'), 115.6 (C-3', 5'), 104.1 (C-10), 102.0 (C-1''), 101.3 (C-1'''), 99.4 (C-6), 94.3 (C-8), 76.9 (C-3''), 76.2 (C-5''), 74.6 (C-2''), 72.3 (C-4'''), 71.1 (C-3'''), 70.8 (C-2'''), 70.4 (C-4''), 68.7 (C-5'''), 67.4 (C-6''), 18.2 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **21** 为山柰酚-3-*O*-芸香糖苷。

化合物 **22**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 647.15 $[\text{M} +$

Na]⁺, 分子式为 C₂₈H₃₂O₁₆。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.86 (1H, s, H-2'), 7.51 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.36 (1H, s, H-8), 6.14 (1H, s, H-6), 5.42 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 4.42 (1H, s, H-1'''), 3.84 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 177.5 (C-4), 164.1 (C-7), 161.6 (C-5), 157.2 (C-2), 156.7 (C-9), 150 (C-3'), 147.4 (C-4'), 133.4 (C-3), 122.7 (C-6'), 121.7 (C-1'), 115.7 (C-5'), 113.7 (C-2'), 105.6 (C-10), 101.8 (C-1''), 101.4 (C-1'''), 99.8 (C-6), 94.5 (C-8), 76.9 (C-3''), 76.4 (C-5''), 74.8 (C-2''), 72.3 (C-4''), 71.8 (C-3'''), 71.1 (C-2'''), 70.5 (C-4'), 68.8 (C-5'''), 67.3 (C-6''), 56.1 (-OCH₃), 18.2 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[30], 故鉴定化合物 22 为异鼠李素-3-*O*-芸香糖苷。

参考文献

- [1] 任玉昌, 张桂表. 我国珍稀植物——东北岩高兰 [J]. 中国野生植物, 1991(1): 32-33.
- [2] 陈 辉. 东北岩高兰的分布及保护利用价值 [J]. 内蒙古林业调查设计, 2011, 34(6): 120-121.
- [3] 尹 君, 崔克城, 刘景贵, 等. 亚洲岩高兰的利用价值 [J]. 特种经济动植物, 2002, 5(1): 23.
- [4] 李瑞明, 王振月, 康毅华, 等. 岩高兰生药学研究 [J]. 中南药学, 2005, 3(3): 175-177.
- [5] 王谦博, 郑成琳, 金司阳, 等. 东北岩高兰醋酸乙酯部位化学成分及其对大鼠酒精性脂肪肝作用研究 [J]. 中草药, 2016, 47(18): 3164-3168.
- [6] 赵 明, 黄淑蕾, 徐阳宏, 等. 东北岩高兰中三萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(1): 69-74.
- [7] 赵 明, 黄淑蕾, 王 丹, 等. 东北岩高兰中查耳酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(26): 4318-4321.
- [8] 王晓飞, 李 辰, 郑媛媛, 等. 油橄榄叶多酚类成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 848-851.
- [9] 李 蒙, 黄晓雷, 王 璐, 等. 龙脷叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2019, 42(7): 1541-1545.
- [10] 李勇军, 何 迅, 刘志宝, 等. 荭草花化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(20): 2613-2615.
- [11] 张 雪, 高 昊, 王乃利. 等. 金钗石斛中的酚性成分 [J]. 中草药, 2006, 37(5): 652-655.
- [12] 赵 明, 安自强, 郭秀梅, 等. 白屈菜化学成分研究 [A] // 2010 年中国药学会大会暨第十届中国药师周论文集 [C]. 天津: 中国药学会, 2010.
- [13] Renman H U, Arfan M, Rahman A U. Chemical constituents of *Taxus wallichiana* Zucc. [J]. *J Chem Soc Pakistan*, 2003, 4(25): 336-340.
- [14] 张玉莲, 梅任强, 刘 熙, 等. 东北岩高兰化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(16): 2293-2298.
- [15] Irina O V, Robert T R, Jane E G, et al. Characterization of flavonols in cranberry (*Vaccinium macrocarpon*) powder [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(2): 188-195.
- [16] 王金兰, 姚 佳, 刘继梅, 等. 柞树皮化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(21): 3062-3066.
- [17] 杨爱梅, 李笑颜, 李玉兰, 等. 藏药川西千里光中黄酮类成分的分离和结构鉴定 [J]. 中成药, 2011, 33(3): 536-538.
- [18] 倪付勇. 高山红景天抗补体活性成分研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2013.
- [19] 李兆云, 王 莹, 郭云胶. 宾川獐牙菜中黄酮类化学成分研究 [J]. 中药材, 2016, 39(6): 1300-1302.
- [20] Wang K J, Yang C R, Zhang Y J, et al. Phenolic antioxidants from Chinese toon (fresh young leaves and shoots of *Toona sinensis*) [J]. *Food Chem*, 2007, 101(1): 365-371.
- [21] 蒲首丞, 郭远强, 高文远. 天胡荽化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(9): 1440-1442.
- [22] 杨华良, 庾石山, 裴月湖. 短萼仪花叶化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(22): 2633-2635.
- [23] 马朝阳, 姜在祥, 吕文平, 等. 玫瑰红景天化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(11): 1549-1553.
- [24] Han L, Liu X H, Yang N Y, et al. Simultaneous chromatographic fingerprinting and quantitative analysis of flavonoids in *Pollen Typhae* by high-performance capillary electrophoresis [J]. *Acta Pharm Sin B*, 2012, 2(6): 602-609.
- [25] 贾世山, 刘永堰, 马超美, 等. 狭叶香蒲花粉 (蒲黄) 黄酮类成分的研究 [J]. 药学学报, 1986, 21(6): 441-446.
- [26] 王盈盈, 梁 鑫, 钟惠民. 云贵腺药珍珠菜化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(7): 1280-1284.
- [27] 徐 静, 魏娉芝, 刘珍伶, 等. 白透骨消化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2009, 29(9): 1898-1903.
- [28] Yoshikawa M, Zhang Y, Nakamura S, et al. New phenolic glycosides from the leaves of *Salacia chinensis* [J]. *Heterocycles*, 2008, 75(6): 1435-1446.
- [29] 姚莉韵, 陆 阳, 陈泽乃. 木芙蓉叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(3): 201-203.
- [30] 邹海艳, 屠鹏飞. 珍珠菜化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 704-708.