

## 枸杞子醋酸乙酯部位非生物碱类化学成分研究

孔江波<sup>1</sup>, 朱莹<sup>1</sup>, 张文静<sup>1</sup>, 曹彦刚<sup>1,2</sup>, 孙彦君<sup>1,2</sup>, 李孟<sup>1,2</sup>, 冯卫生<sup>1,2</sup>, 陈辉<sup>1,2\*</sup>

1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046

2. 呼吸疾病中医药防治省部共建协同创新中心, 河南 郑州 450046

**摘要:** 目的 研究宁夏枸杞 *Lycium barbarum* 果实(枸杞子)的化学成分。方法 运用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 以及反相制备型 HPLC 等各种现代色谱分离技术进行分离纯化, 根据化合物的光谱数据和理化性质进行结构鉴定。结果 从枸杞子 95%乙醇提取物的醋酸乙酯部位中共分离得到 23 个化合物, 分别鉴定为 3-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖基-4-羟基咖啡酸甲酯(1)、linocinnamarin(2)、3-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖基-5-羟基桂皮酸甲酯(3)、4-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖基-5-甲氧基阿魏酸甲酯(4)、cassoside I(5)、nicphenside A(6)、3-(4-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖基苯基)丙酸甲酯(7)、苯乙基- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷(8)、棉花苷(9)、二氢阿魏酸甲酯(10)、7,8-二氢-(*S*)-7-甲氧基阿魏酸甲酯(11)、3-(4-羟基苯基)丙酸甲酯(12)、1-(2-乙基苯基)乙烷-1,2-二醇(13)、1-(4-乙基苯基)乙烷-1,2-二醇(14)、黑麦草内酯(15)、(3*S*)-3-羟基- $\beta$ -紫罗兰酮(16)、芥子酸(17)、阿魏酸(18)、对羟基肉桂酸(19)、槲皮素(20)、丁香树脂酚(21)、6-甲氧基-7-羟基香豆素(22)、邻苯二甲酸丁二酯(23)。结论 化合物 1 为新天然产物, 化合物 1~8、10、11、13~16 均为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1~16 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 枸杞子; 3-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖基-4-羟基咖啡酸甲酯; linocinnamarin; 黑麦草内酯; (3*S*)-3-羟基- $\beta$ -紫罗兰酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)07-1877-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.07.003

## Non-alkaloid constituents from ethyl acetate extract of fruits of *Lycium barbarum*

KONG Jiang-bo<sup>1</sup>, ZHU Ying<sup>1</sup>, ZHANG Wen-jing<sup>1</sup>, CAO Yan-gang<sup>1,2</sup>, SUN Yan-jun<sup>1,2</sup>, LI Meng<sup>1,2</sup>, FENG Wei-sheng<sup>1,2</sup>, CHEN Hui<sup>1,2</sup>

1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

2. Co-construction Collaborative Innovation Center for Chinese Medicine and Respiratory Disease by Henan & Education Ministry of China, Zhengzhou 450046, China

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents from the fruits of Gouqizi (*Lycium barbarum* L.). **Methods** The compounds were isolated and purified by various column chromatographies, and their structures were identified by physicochemical properties and spectroscopic data. **Results** Twenty-three compounds were isolated from the ethyl acetate part of the 95% ethanol extract of *L. barbarum* and their structures were identified as methyl-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-4-hydroxy caffeic acid (1), linocinnamarin (2), 3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-5-hydroxy cinnamate (3), methyl-4-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-5-methoxy ferulic acid (4), cassoside I (5), nicphenside A (6), methyl-3-(4-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosylphenyl) propionate (7), phenethyl- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (8), 7-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranose-quercetin glycoside (9), dihydroferulic acid methyl ester (10), methyl-7,8-dihydro-(*S*)-7-methoxy ferulate (11), methyl-3-(4-hydroxyphenyl) propionate (12), 1-(2-ethylphenyl) ethane-1,2-ethanediol (13), 1-(4-ethylphenyl)-1,2-ethanediol (14), loliolide (15), (3*S*)-3-hydroxy- $\beta$ -ionone (16), sinapic acid (17), ferulic acid (18), *p*-hydroxycinnamic acid (19), quercetin (20), syringaresinol (21), 6-methoxy-7-hydroxycoumarin (22), dibutylphthalate (23). **Conclusion** Compound 1 is a new natural product, compounds 1—8, 10, 11, 13—16 are isolated from this genus for the first time, and compounds 1—16 are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** fruits of *Lycium barbarum* L.; methyl-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-4-hydroxy caffeic acid; linocinnamarin; loliolide; (3*S*)-3-hydroxy- $\beta$ -ionone

收稿日期: 2020-08-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21602047); 河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(2017GGJS-081); 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目(202102310509)

作者简介: 孔江波, 男, 在读硕士, 研究方向为中药活性成分研究。E-mail: 307457692@qq.com

\*通信作者: 陈辉, 男, 博士, 硕士生导师, 教授, 从事中药活性成分研究。E-mail: chh701@163.com

枸杞属 *Lycium* L. 为茄科 (Solanaceae) 植物, 全世界约有 80 种, 主要分布在温带和亚热带地区; 我国有 7 种 3 变种, 主要分布于我国西北和华北地区<sup>[1]</sup>, 其中宁夏枸杞 *L. barbarum* L.、枸杞 *L. chinense* Mill. 和黑果枸杞 *L. ruthenicum* Mill. 为我国 3 种常见的种<sup>[2]</sup>。本草记载及现代研究表明, 宁夏枸杞和枸杞的果、叶、根均具有较高的药用和营养价值<sup>[3]</sup>。《中国药典》2020 年版收载了宁夏枸杞和枸杞的干燥根皮作为药材地骨皮入药<sup>[4]</sup>, 具有凉血除蒸、清肺降火之功效; 宁夏枸杞的干燥成熟果实为药材枸杞子, 其味甘、性平, 归肝、肾经, 有滋肝补肾、益精明目之功效<sup>[5]</sup>。本课题组曾对地骨皮进行了系统的化学成分研究<sup>[6]</sup>, 为进一步促进枸杞属植物化学成分的研究进展, 完善其不同药用部位的药效物质基础, 开展了枸杞子的化学成分研究, 共从其 95% 乙醇提取物的醋酸乙酯部位分离鉴定了 23 个化合物, 均为非生物碱成分, 包括 2 个黄酮类化合物 (9、20); 14 个苯丙素 (1~8、10~12、17~19); 2 个苯乙醇类 (13、14); 2 个单萜 (15、16); 1 个木脂素 (21); 1 个香豆素 (22) 和邻苯二甲酸丁二酯 (23)。其结构分别鉴定为 3-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基-4-羟基咖啡酸甲酯 (methyl-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl-4-hydroxy caffeic acid, 1)、linocinnamarin (2)、3-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基-5-羟基桂皮酸甲酯 (3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl-5-hydroxy cinnamate, 3)、4-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基-5-甲氧基阿魏酸甲酯 (methyl-4-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl-5-methoxy ferulic acid, 4)、cassoside I (5)、nicphenside A (6)、3-(4-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基苯基)丙酸甲酯 (methyl-3-(4-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosylphenyl)-propionate, 7)、苯乙基- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (phenethyl- $\beta$ -D-glucopyranoside, 8)、棉花苷 (7-*O*- $\beta$ -D-glucopyranose-quercetin glycoside, 9)、二氢阿魏酸甲酯 (dihydroferulic acid methyl ester, 10)、7,8-二氢-(*S*)-7-甲氧基阿魏酸甲酯 (methyl-7,8-dihydro-(*S*)-7-methoxy ferulate, 11)、3-(4-羟基苯基)丙酸甲酯 [methyl-3-(4-hydroxyphenyl) propionate, 12]、1-(2-乙基苯基)乙烷-1,2-二醇 [1-(2-ethylphenyl) ethane-1,2-ethanediol, 13]、1-(4-乙基苯基)乙烷-1,2-二醇 [1-(4-ethylphenyl)-1,2-ethanediol, 14]、黑麦草内酯 (lololide, 15)、(3*S*)-3-羟基- $\beta$ -紫罗兰酮 [(3*S*)-3-hydroxy- $\beta$ -ionone, 16]、芥子酸 (sinapic acid, 17)、阿魏酸 (ferulic acid, 18)、对羟基肉桂酸

(*p*-hydroxycinnamic acid, 19)、槲皮素 (quercetin, 20)、丁香树脂酚 (syringaresinol, 21)、6-甲氧基-7-羟基香豆素 (6-methoxy-7-hydroxycoumarin, 22)、邻苯二甲酸丁二酯 (dibutylphthalate, 23)。化合物 1 为新天然产物, 其 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 数据为首次报道; 化合物 1~8、10、11、13~16 均为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1~16 为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 500 型核磁共振仪、Bruker maxis HD 型飞行时间质谱 (德国 Bruker 公司); Autopol IV 全自动旋光仪 (美国鲁道夫公司); LC52 型高压制备液相色谱仪 (赛谱锐思北京科技有限公司), SP-5030 型半制备型高压输液泵, UV200 型紫外检测器, Easychrom 型色谱工作站; 色谱柱为 YMC-Pack ODS-A (250 mm×20 mm, 5  $\mu$ m)。薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub>、柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech 公司); RP-C<sub>18</sub> (40~60  $\mu$ m, YMC); 大孔树脂 D101 (西安蓝晓科技新材料股份有限公司); 甲醇, 色谱纯 (天津市四友精细化学品有限公司); 其他试剂均为分析级。

枸杞子于 2017 年 9 月采自青海省格尔木市, 经河南中医药大学药学院陈随清教授鉴定为茄科枸杞属植物宁夏枸杞 *L. barbarum* L. 的干燥成熟果实。凭证样品 (20170906A) 存放于河南中医药大学中药化学研究室。

## 2 提取与分离

枸杞干燥果实 50 kg, 95% 乙醇回流提取 3 次, 滤过, 合并滤液, 减压浓缩, 得浸膏 32.58 kg。浸膏加水混悬, 经大孔吸附树脂 D101 柱色谱分离, 依次用水、95% 乙醇、丙酮进行洗脱, 得到水洗脱部位 30 kg、95% 乙醇洗脱部位 1336 g、丙酮洗脱部位 52.5 g。95% 乙醇洗脱部位加水混悬, 依次用醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压回收溶剂, 得醋酸乙酯部位 (183 g)、正丁醇部位 (386 g)。醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱分离, 依次用石油醚-醋酸乙酯 (100:0→0:1) 和醋酸乙酯-甲醇 (30:1→0:1) 梯度洗脱, 并经硅胶薄层检识, 合并相同流份得到 13 个流分 (Fr. A~M)。Fr. B (8.47 g) 反复经硅胶柱色谱分离 (石油醚-醋酸乙酯 100:0→5:1) 得化合物 23 (4.6 mg)。Fr. H (25.6 g) 经 MCI 柱色谱分离, 依次用甲醇-水 (0→100%) 梯度洗脱, 经硅

胶薄层谱检识, 合并相同流分, 得到9个部分 (Fr. H-1~H-9)。Fr. H-2 经 ODS 柱色谱分离依次用 10%~100% 甲醇溶液梯度洗脱, 得到 5 个流分 (Fr. H-2-1~H-2-5)。Fr. H-2-3 经制备型 HPLC 制备 (20% 乙腈) 得化合物 **13** (126 mg,  $t_R=62$  min)、**14** (33.8 mg,  $t_R=65$  min)、**15** (7.3 mg,  $t_R=18$  min)。Fr. H-5 组分中的晶体使用甲醇反复洗涤得化合物 **22** (66.3 mg)。Fr. H-5 重结晶后剩余母液经制备型 HPLC 制备 (35% 乙腈) 得到化合物 **17** (5.1 mg,  $t_R=25$  min)、**18** (20 mg,  $t_R=26$  min) 和 **19** (56.0 mg,  $t_R=23$  min)。Fr. H-6 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离得 5 个亚流分 (Fr. H-6-1~H-6-5)。Fr. H-6-1 经制备型 HPLC 制备 (35% 甲醇) 得到化合物 **16** (7.2 mg,  $t_R=28$  min)。Fr. H-6-2 经制备型 HPLC 制备 (45% 甲醇) 得化合物 **10** (13.2 mg,  $t_R=18$  min)、**11** (2.0 mg,  $t_R=32$  min)、**12** (4.9 mg,  $t_R=39$  min)。Fr. H-6-5 经制备型 HPLC 制备 (35% 甲醇) 得到化合物 **20** (6.5 mg,  $t_R=66$  min)。Fr. H-7 经硅胶柱色谱分离得到 8 个流分 (Fr. H-7-1~H-7-8), Fr. H-7-5 经制备型 HPLC 制备 (40% 甲醇) 得到化合物 **21** (3.4 mg,  $t_R=24$  min)。Fr. J (14.0 g) 经 ODS 柱色谱分离, 依次用甲醇-水 (10%→100%) 梯度洗脱, 得到 5 个流分 (Fr. J-1~J-5)。Fr. J-3 经甲醇溶解后进一步经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离得 3 个流分 (Fr. J-3-1~J-3-3), Fr. J-3-3 经制备型 HPLC 制备 (35% 甲醇) 得到化合物 **1** (311.7 mg,  $t_R=32$  min)、**2** (19.7 mg,  $t_R=41$  min)、**3** (4.4 mg,  $t_R=30$  min)。Fr. J-2 经制备型 HPLC 制备 (30% 甲醇) 得到化合物 **6** (72.6 mg,  $t_R=41$  min)、**7** (8.7 mg,  $t_R=44$  min)、**8** (12.9 mg,  $t_R=53$  min)。Fr. K (8.7 g) 经 ODS 柱色谱分离, 依次用甲醇-水 (10%→100%) 梯度洗脱, 得到 5 个流份 (Fr. K-1~K-5)。Fr. K-3 经制备型 HPLC 制备 (35% 甲醇) 得到化合物 **4** (57.5 mg,  $t_R=33$  min)、**5** (13 mg,  $t_R=40$  min)、**9** (6.4 mg,  $t_R=36$  min)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 357 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.19 (1H, dd,  $J=8.4, 1.6$  Hz, H-6), 6.88 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-5), 7.53 (1H, d,  $J=1.6$  Hz, H-2), 7.61 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-7), 6.38 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-8), 3.77 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 4.84 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-1'), 3.96 (1H, dd,  $J=12.0, 1.6$  Hz, H-6'a), 3.73 (1H, dd,  $J=12.0, 6.0$  Hz, H-6'b),

3.55~3.39 (4H, m, H-2'~5'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 169.8 (C-9), 151.3 (C-4), 147.2 (C-3), 146.5 (C-7), 128.0 (C-1), 126.2 (C-6), 118.2 (C-5), 117.6 (C-2), 115.9 (C-8), 104.3 (C-1'), 78.6 (C-5'), 77.7 (C-3'), 75.0 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.6 (C-6'), 52.2 (9-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道中的 linocaffein 类似<sup>[7]</sup>, 但在相同溶剂条件下两者苯环上的碳氢化学位移值差别较大 ( $\Delta\delta_H$  0.15~0.43;  $\Delta\delta_C$  1.6~4.6), 推测是由于葡萄糖基连接位置不同的原因导致。进一步结合化合物 **1** 的 HMBC 谱 (图 1), H-6 与 C-2、C-4、C-7 存在明显相关远程信号, 但与 C-3 没有远程相关, 而葡萄糖端基碳上的氢信号 H-1' 与 C-3 存在明显远程相关, 以上证实葡萄糖基是连接在苯环的 3 位碳上, 鉴定其结构为 3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基-4-羟基咖啡酸甲酯。通过 Scifinder 检索, 化合物 **1** 与文献报道<sup>[8]</sup>的水解产物具有相同的结构, 而相关文献未见波谱数据报道。鉴于此, 确定化合物 **1** 为新天然产物。

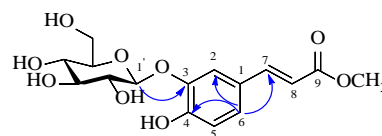


图 1 化合物 **1** 的结构和关键 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound **1**

化合物 **2**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 341 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.67 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-7), 7.58 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-2, 6), 7.14 (2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-3, 5), 6.43 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-8), 4.98 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-1'), 3.79 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 3.92 (1H, dd,  $J=12.1, 2.0$  Hz, H-6'a), 3.72 (1H, dd,  $J=12.1, 5.7$  Hz, H-6'b), 3.50~3.41 (4H, m, H-2'~5'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 169.4 (C-9), 160.9 (C-4), 145.8 (C-7), 130.8 (C-2, 6), 129.8 (C-1), 118.0 (C-3, 5), 116.7 (C-8), 101.8 (C-1'), 78.2 (C-5'), 77.9 (C-3'), 74.8 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.4 (C-6'), 52.1 (9-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定该化合物 **2** 为 linocinnamarin。

化合物 **3**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 379 [M+Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.59 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-7), 6.38 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-8), 7.12 (1H, s, H-2), 7.06 (1H, d,  $J=8.3$  Hz, H-4), 7.22 (1H, d,  $J=8.3$  Hz, H-6), 4.86 (1H, d,  $J=7.0$  Hz, H-1'), 3.92 (1H, d,  $J=12.0$  Hz, H-6'a), 3.74 (H, dd,  $J=12.0,$

5.2 Hz, H-6'b), 3.56~3.40 (4H, m, H-2'~5'), 3.79 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 169.5 (C-9), 149.1 (C-3), 148.9 (C-5), 146.3 (C-7), 131.2 (C-1), 122.2 (C-2), 118.2 (C-4), 117.1 (C-8), 116.1 (C-6), 103.7 (C-1'), 78.5 (C-5'), 77.7 (C-3'), 74.9 (C-2'), 71.4 (C-4'), 62.5 (C-6'), 52.2 (9-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-5-羟基肉桂酸甲酯。

化合物 **4**: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 371 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.19 (2H, brs, H-5, 6), 7.28 (1H, s, H-2), 7.66 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 6.47 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8), 3.92 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 4.99 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1'), 3.89 (1H, dd, *J* = 12.0, 1.8 Hz, H-6'a), 3.79 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.2 Hz, H-6'b), 3.53~3.41 (4H, m, H-2'~5'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 169.5 (C-9), 151.2 (C-3), 150.3 (C-4), 146.2 (C-7), 130.6 (C-1), 123.7 (C-6), 117.5 (C-5), 117.2 (C-8), 112.6 (C-2), 102.3 (C-1'), 78.4 (C-5'), 78.0 (C-3'), 75.0 (C-2'), 71.4 (C-4'), 62.2 (C-6'), 56.9 (3-OCH<sub>3</sub>), 52.2 (9-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-5-甲氧基阿魏酸甲酯。

化合物 **5**: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 371 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.19 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.5 Hz, H-6), 7.15 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 7.75 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2), 6.92 (1H, d, *J* = 12.9 Hz, H-7), 5.90 (1H, d, *J* = 12.9 Hz, H-7), 3.89 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 4.98 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1'), 3.91 (1H, overlapped, H-6'a), 3.71 (1H, dd, *J* = 12.2, 5.4 Hz, H-6'b), 3.53~3.36 (4H, m, H-2'~5'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 168.6 (C-9), 150.1 (C-3), 149.2 (C-4), 144.6 (C-7), 131.0 (C-1), 126.0 (C-6), 118.4 (C-8), 116.8 (C-5), 115.6 (C-2), 102.4 (C-1'), 78.4 (C-5'), 78.0 (C-3'), 75.0 (C-2'), 71.5 (C-4'), 62.6 (C-6'), 56.8 (3-OCH<sub>3</sub>), 52.0 (9-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 cassoside I。

化合物 **6**: 淡黄色固体, ESI-MS *m/z*: 359 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.64 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, H-6), 7.11 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.73 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2), 2.83 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-7), 2.60 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-8), 3.66 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 4.72 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1'), 3.91 (1H, dd,

*J* = 12.0, 1.5 Hz, H-6'a), 3.73 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.2 Hz, H-6'b), 3.51~3.41 (4H, m, H-2'~5'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 175.3 (C-9), 148.5 (C-3), 145.4 (C-4), 137.9 (C-1), 120.8 (C-6), 119.3 (C-2), 117.2 (C-5), 104.8 (C-1'), 78.4 (C-5'), 77.8 (C-3'), 75.0 (C-2'), 71.4 (C-4'), 62.6 (C-6'), 52.2 (9-OCH<sub>3</sub>), 36.9 (C-8), 31.5 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 nicphenside A。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 343 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.15 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2, 6), 7.03 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3, 5), 2.88 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-7), 2.62 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-8), 3.65 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>), 4.89 (1H, d, *J* = 6.4 Hz, H-1'), 3.90 (1H, dd, *J* = 12.0, 1.9 Hz, H-6'a), 3.71 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.3 Hz, H-6'b), 3.47~3.41 (4H, m, H-2'~5'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 175.3 (C-9), 157.8 (C-4), 136.0 (C-1), 130.4 (C-2,6), 118.0 (C-3, 5), 102.6 (C-1'), 78.3 (C-5'), 78.1 (C-3'), 75.1 (C-2'), 71.5 (C-4'), 62.7 (C-6'), 52.5 (9-OCH<sub>3</sub>), 37.0 (C-8), 31.3 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 3-(4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基苯基)丙酸甲酯。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 285 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.28 (4H, d, *J* = 4.4 Hz, H-2, 3, 5, 6), 7.19 (1H, m, H-4), 4.11 (1H, m, H-7a), 3.78 (1H, m, H-7b), 2.96 (2H, td, *J* = 7.8, 2.1 Hz, H-8), 4.32 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 3.89 (1H, dd, *J* = 12.4, 1.7 Hz, H-6'a), 3.68 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.2 Hz, H-6'b), 3.37~3.21 (4H, m, H-2'~5'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 140.2 (C-1), 130.2 (C-3, 5), 129.5 (C-2, 6), 127.3 (C-4), 104.5 (C-1'), 78.2 (C-5'), 78.1 (C-3'), 75.2 (C-2'), 71.9 (C-8), 71.8 (C-4'), 62.9 (C-6'), 37.4 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 苯乙基-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色粉末, ESI-MS *m/z*: 465 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.47 (1H, brs, H-6), 6.75 (1H, brs, H-8), 7.77 (1H, brs, H-2''), 6.90 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5''), 7.67 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-6''), 5.07 (1H, d, *J* = 6.4 Hz, H-1'), 3.96 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-6'a), 3.75 (1H, d, *J* = 12.0, 5.5 Hz, H-6'b), 3.55~3.36 (4H, m, H-2'~5'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 177.6 (C-4), 164.6 (C-7), 162.3 (C-5),

157.8 (C-9), 149.1 (C-2), 148.9 (C-4''), 146.4 (C-3''), 137.8 (C-3), 124.1 (C-1''), 122.0 (C-6''), 116.4 (C-5''), 116.3 (C-2''), 106.4 (C-10), 101.8 (C-1'), 100.3 (C-6), 95.7 (C-8), 78.5 (C-5'), 78.0 (C-3'), 74.9 (C-2'), 71.4 (C-4'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为棉花苷。

化合物 **10**: 无色油状物, ESI-MS  $m/z$ : 211  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.61 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6), 6.68 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.76 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 2.81 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-7), 2.57 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-8), 3.81 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.62 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 175.3 (C-9), 148.9 (C-3), 145.9 (C-4), 133.5 (C-1), 121.7 (C-6), 116.2 (C-5), 113.0 (C-2), 56.3 (3-OCH<sub>3</sub>), 52.0 (9-OCH<sub>3</sub>), 37.0 (C-8), 31.6 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为二氢阿魏酸甲酯。

化合物 **11**: 无色油状物,  $[\alpha]_D^{25} -34.6^\circ$  ( $c$  0.02, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 241  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.88 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-2), 6.76 (2H, brs, H-5, 6), 4.52 (1H, dd,  $J = 9.1, 4.8$  Hz, H-7), 2.76 (1H, dd,  $J = 15.3, 9.1$  Hz, H-8a), 2.57 (1H, dd,  $J = 15.3, 4.8$  Hz, H-8b), 3.85 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.16 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.64 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 173.2 (C-9), 149.2 (C-3), 147.6 (C-4), 133.1 (C-1), 120.7 (C-6), 116.1 (C-5), 110.9 (C-2), 81.3 (C-7), 56.7 (7-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>), 52.1 (9-OCH<sub>3</sub>), 44.1 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 7, 8-二氢-(S)-7-甲氧基阿魏酸甲酯。

化合物 **12**: 无色油状物, ESI-MS  $m/z$ : 181  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.00 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6), 6.67 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, 5), 2.80 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-7), 2.56 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-8), 3.61 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 175.3 (C-9), 156.8 (C-4), 132.7 (C-1), 130.2 (C-2, 6), 116.2 (C-3, 5), 52.0 (9-OCH<sub>3</sub>), 37.1 (C-8), 31.2 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为 3-(4-羟基苯基)丙酸甲酯。

化合物 **13**: 无色针晶 (氯仿), ESI-MS  $m/z$ : 167  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.26 (1H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-6), 7.18 (1H, overlapped, H-5), 7.15 (1H, overlapped, H-4), 7.15 (1H, overlapped, H-3),

4.78 (1H, dd,  $J = 8.6, 2.9$  Hz, H-7), 3.70 (1H, dd,  $J = 11.6, 3.1$  Hz, H-8a), 3.63 (1H, dd,  $J = 11.6, 8.9$  Hz, H-8b), 2.65 (2H, q,  $J = 7.6$  Hz, H-9), 1.25 (3H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-10);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 144.3 (C-1), 140.4 (C-2), 128.3 (C-3), 127.2 (C-4), 125.5 (C-5), 123.3 (C-6), 74.7 (C-7), 67.9 (C-8), 28.7 (C-9), 15.4 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为 1-(2-乙基苯基)乙烷-1,2-二醇。

化合物 **14**: 无色针晶 (氯仿), ESI-MS  $m/z$ : 167  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.28 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-2, 6), 7.21 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-3, 5), 4.80 (1H, dd,  $J = 8.1, 3.2$  Hz, H-7), 3.74 (1H, dd,  $J = 11.3, 3.1$  Hz, H-8a), 3.67 (1H, dd,  $J = 11.3, 3.1$  Hz, H-8b), 2.66 (2H, q,  $J = 7.6$  Hz, H-9), 1.25 (3H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-10);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 143.9 (C-4), 137.8 (C-1), 128.0 (C-3, 5), 126.2 (C-2, 6), 74.6 (C-7), 68.0 (C-8), 28.6 (C-9), 15.6 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[21]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为 1-(4-乙基苯基)乙烷-1,2-二醇。

化合物 **15**: 无色块状晶体 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 197  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.77 (1H, s, H-7), 4.23 (1H, m, H-3), 2.44 (1H, dt,  $J = 13.5, 2.5$  Hz, H-4a), 2.01 (1H, dt,  $J = 14.5, 2.5$  Hz, H-2a), 1.78 (3H, s, H-11), 1.75 (1H, dd,  $J = 13.5, 3.5$  Hz, H-4b), 1.55 (1H, dd,  $J = 14.5, 3.5$  Hz, H-2b), 1.48 (3H, s, H-9), 1.29 (3H, s, H-10);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 185.7 (C-8), 174.4 (C-6), 113.3 (C-7), 89.0 (C-5), 67.2 (C-3), 48.0 (C-2), 46.4 (C-4), 37.2 (C-1), 31.0 (C-10), 27.4 (C-11), 27.0 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[22]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为黑麦草内酯。

化合物 **16**: 无色油状物, 浓硫酸-茴香醛显色为粉红色。 $[\alpha]_D^{25} -25.3^\circ$  ( $c$  0.22, MeOH), ESI-MS  $m/z$ : 209  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 1.74 (1H, m, H-2a), 1.42 (1H, t,  $J = 12.1$  Hz, H-2b), 3.92 (1H, m, H-3), 2.38 (1H, m, H-4a), 2.06 (1H, m, H-4b), 7.31 (1H, d,  $J = 16.4$  Hz, H-7), 6.13 (1H, d,  $J = 16.4$  Hz, H-8), 2.29 (3H, s, H-10), 1.13 (3H, s, H-11), 1.10 (3H, s, H-12), 1.78 (3H, s, H-13);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 201.2 (C-9), 144.5 (C-7), 136.9 (C-6), 134.3 (C-8), 133.2 (C-5), 64.9 (C-3), 49.3 (C-2), 43.5 (C-4), 37.8 (C-1), 30.6 (C-11), 28.8 (C-12), 27.2 (C-10), 21.8 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[23]</sup>, 故鉴定化合物 **16** 为 (3S)-3-羟基- $\beta$ -

紫罗兰酮。

化合物 **17**: 白色无定形粉末, ESI-MS  $m/z$ : 225  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.89 (2H, s, H-2, 6), 7.58 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7), 6.33 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8), 3.87 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 171.1 (C-9), 149.6 (C-3, 5), 147.2 (C-7), 139.7 (C-4), 126.9 (C-1), 116.6 (C-8), 107.0 (C-2, 6), 57.0 (3, 5-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[24]</sup>, 故鉴定化合物 **17** 为芥子酸。

化合物 **18**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 195  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.03 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, H-6), 6.79 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 7.15 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 7.58 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7), 6.29 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8), 3.87 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 170.9 (C-9), 150.5 (C-3), 149.3 (C-4), 146.9 (C-7), 127.8 (C-1), 124.0 (C-6), 116.4 (C-5), 115.9 (C-8), 111.7 (C-2), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[25]</sup>, 故鉴定化合物 **18** 为阿魏酸。

化合物 **19**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 165  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.62 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7), 6.29 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8), 7.45 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3, 5);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 171.3 (C-9), 161.8 (C-4), 146.8 (C-7), 131.2 (C-2, 6), 127.3 (C-1), 116.9 (C-3, 5), 115.7 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[26]</sup>, 故鉴定化合物 **19** 为对羟基肉桂酸。

化合物 **20**: 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 303  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 3-OH), 9.59 (1H, s, 7-OH), 9.32 (2H, s, 3', 4'-OH), 7.68 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-2'), 7.54 (1H, d,  $J = 8.5, 2.1$  Hz, H-6'), 6.89 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.42 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-6);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 176.3 (C-4), 164.4 (C-7), 161.2 (C-5), 156.6 (C-9), 148.2 (C-2), 147.3 (C-4'), 145.5 (C-3'), 136.2 (C-3), 122.4 (C-1'), 120.4 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.5 (C-2'), 103.5 (C-10), 98.6 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[27]</sup>, 故鉴定化合物 **20** 为槲皮素。

化合物 **21**: 无色油状物, ESI-MS  $m/z$ : 419  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.07 (2H, s, H-1, 5), 4.71 (2H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-4, 8), 4.26 (4H, m, H-3, 7), 3.88 (12H, s, 3', 5', 3'', 5''-OCH<sub>3</sub>), 6.56 (4H, s,

H-2', 6', 2'', 6''), 5.47 (2H, s, -OH);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 147.2 (C-3', 5', 3'', 5''), 134.3 (C-4', 4''), 132.1 (C-1', 1''), 102.7 (C-2', 6', 2'', 6''), 86.1 (C-4, 8), 71.8 (C-3, 7), 56.4 (3', 5', 3'', 5''-OCH<sub>3</sub>), 54.4 (C-1, 5)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[28]</sup>, 故鉴定化合物 **21** 为丁香树脂酚。

化合物 **22**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 193  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.22 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-3), 7.87 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-4), 7.09 (1H, s, H-5), 6.75 (1H, s, H-8), 3.92 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 164.3 (C-2), 153.0 (C-7), 151.5 (C-9), 147.2 (C-6), 146.3 (C-4), 112.7 (C-3), 112.7 (C-10), 110.0 (C-5), 104.1 (C-8), 57.0 (6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[29]</sup>, 故鉴定化合物 **22** 为 6-甲氧基-7-羟基香豆素。

化合物 **23**: 无色油状物, ESI-MS  $m/z$ : 279  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.69 (2H, m, H-3, 6), 7.50 (2H, m, H-4, 5), 4.28 (4H, t,  $J = 6.7$  Hz, H-2', 2''), 1.69 (4H, m, H-3', 3''), 1.42 (4H, m, H-4', 4''), 0.93 (6H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-5', 5'');  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 167.7 (C-1', 1''), 132.3 (C-1, 2), 130.9 (C-4, 5), 128.8 (C-3, 6), 65.5 (C-2', 2''), 30.5 (C-3', 3''), 19.1 (C-4', 4''), 13.7 (C-5', 5'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[30]</sup>, 故鉴定化合物 **23** 为邻苯二甲酸二丁酯。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- [1] 周晶, 李光华. 枸杞的化学成分与药理作用研究综述 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2009, 11(6): 93-95.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [第 67(1) 卷] [M]. 北京: 科学出版社, 1978: 8-15.
- [3] 卢有媛, 郭盛, 张芳, 等. 枸杞属药用植物资源系统利用与产业化开发 [J]. 中国现代中药, 2019, 21(1): 29-36.
- [4] 中国药典 [S]. 一部, 2020: 128-129.
- [5] 郑国琦, 胡正海. 宁夏枸杞的生物学和化学成分的研究进展 [J]. 中草药, 2008, 39(5): 796-800.
- [6] 陈辉, 曹兵, 朱莹, 等. 地骨皮化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50 (6): 1299-1304.
- [7] 于洋, 宋卫霞, 郭庆兰, 等. 金银花水提取物的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40 (17): 3496-3504.
- [8] Goto T, Kondo T, Imagawa H, *et al.* Heavenly blue anthocyanin II *trans*-4-O-(6-O-(*trans*-3-O-( $\beta$ -D-glucopyranosyl) caffeyl)- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-caffeic acid, a novel component in heavenly blue anthocyanin [J].

- Tetrahedron Lett*, 1981, 22(33): 3213-3216.
- [9] Ninomiya M, Itoh T, Ishikawa S, et al. Phenolic constituents isolated from *Fragaria ananassa* Duch. inhibit antigen-stimulated degranulation through direct inhibition of spleen tyrosine kinase activation [J]. *Bioorg Med Chem*, 2010, 18(16): 5932-5937.
- [10] 林倩, 贾凌云, 孙启时. 菟丝子的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(12): 968-971.
- [11] Shimomura H, Sashida Y, Mimaki Y, et al. Studies on the chemical constituents of *Lilium henryi* BAKER [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(7): 2430-2446.
- [12] 罗奇, 程霞, 晏永明, 等. 肉桂水溶性部位中一个新的顺式肉桂酸苷衍生物 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(10): 1311-1314.
- [13] Yang B Y, Liu Y, Jiang H B, et al. Phenylpropanoids from the fruits of *Nicandra physaloides* and their anti-inflammatory activities [J]. *Nat Prod Res*, 2017, 31(22): 2634-2640.
- [14] Zhou Y Z, Chen H, Qiao L, et al. Two new compounds from *Carthamus tinctorius* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(5/6): 429-433.
- [15] Wang W, Chen W, Yang Y S, et al. New phenolic compounds from *Coreopsis tinctoria* Nutt. and their antioxidant and angiotensin i-converting enzyme inhibitory activities [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(1): 200-207.
- [16] 戴忠, 王钢力, 刘燕, 等. 思茅蛇菰的化学成分研究 II [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(14): 1131-1132.
- [17] 张春丽, 徐国波, 刘俊, 等. 太子参化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(7): 1132-1135, 1164.
- [18] Baba H, Yaoita Y, Kikuchi M. Constituents of the roots of *Ligularia dentata* Hara [J]. *J Nat Med*, 2007, 61(4): 472-473.
- [19] 钱群刚, 蔡亮, 杨胜辉, 等. 天名精化学成分的研究 [J]. 中成药, 2019, 41(11): 2671-2675.
- [20] Nurettin, Y. Isolation and characterization of dibenzoated aromatic compounds [J]. *Turk J Chem*, 1993, 17, 208-214.
- [21] Jin H, Li Z Y, Dong X W. Enantioselective hydrolysis of various substituted styrene oxides with *Aspergillus niger* CGMCC 0496 [J]. *Org Biomol Chem*, 2004, 2(3): 408-414.
- [22] 李洁, 陈全成, 林挺, 等. 刺苋的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(3): 272-276.
- [23] 晏通, 丁林芬, 程彬, 等. 白斑枪刀药的化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(8): 1767-1772.
- [24] 赵晓宏, 陈迪华, 斯建勇, 等. 中药升麻酚酸类化学成分研究 [J]. 药学报, 2002, 37(7): 535-538.
- [25] 王红刚, 马远刚, 余伯阳, 等. 娃儿藤抗肿瘤活性部位的成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(5): 352-354.
- [26] 刘清茹, 李娟, 赵小芳, 等. 芦竹根化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(7): 1084-1089.
- [27] 程永现, 周俊, 谭宁华. 云南拟单性木兰的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2001, 23(3): 352-356.
- [28] 陈玉琪, 苏娟, 沈云亨, 等. 丝毛瑞香化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(19): 1453-1456.
- [29] 李小军, 金官佑, 吴贤哲, 等. 糙叶五加茎化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(5): 1055-1060.
- [30] 曹煦, 李创军, 杨敬芝, 等. 雷公藤叶化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(8): 1028-1031.

[责任编辑 王文倩]