

山茱萸化学成分的分离与鉴定

彭中灿^{1,2}, 赫军², 潘雪格^{1,2}, 叶贤胜^{1,2}, 李昕昕^{1,2}, 殷伟峰^{1,2}, 张维库^{2*}, 续洁琨^{1*}

1. 北京中医药大学 中药学院&生命科学学院, 北京 100029

2. 中日友好医院 临床医学研究所&药学部, 北京 100029

摘要: 目的 研究山茱萸 *Cornus officinalis* 水提取物中的化学成分。方法 采用大孔吸附树脂、硅胶、ODS、Sephadex LH-20 等柱色谱和反相高效液相色谱方法对山茱萸化学成分进行系统分离和纯化, 并通过 HR-ESI-MS、NMR 等波谱学技术鉴定所分离的化合物结构。结果 从山茱萸中共分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 5-(1'-羟乙基)-烟酸甲酯 (1)、3,4-二羟基苯甲醛 (2)、对甲氧基桂皮酸 (3)、川楝苷 B (4)、dunnianoside D (5)、4-O-(6'-O-没食子酰基-β-D-葡萄糖基)-顺-对香豆酸 (6)、3,3'-二甲基鞣花酸-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (7)、1-O-β-D-葡萄糖基-4-烯丙基苯 (8)、2-甲氧基-4-(2-丙烯基)苯基-β-D-吡喃葡萄糖苷 (9)、(-)-(E)-4-羟基-3-甲氧基苯丙-4-O-β-L-吡喃木糖基-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (10)、4-羟基-3-甲氧基苯丙-8-烯-4-O-β-D-吡喃木糖基-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (11)、二氢山柰酚 (12)、二氢槲皮素 (13)、根皮苷 (14)、柚皮素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (15)、槲皮素-3-O-β-D-半乳糖苷 (16)、芦丁 (17) 和槲皮素-3-O-刺槐双糖 (18)。结论 化合物 1~15 和 18 为首次从该植物中分离得到, 其中, 化合物 1~6、8~11、13 和 15 为首次从山茱萸属植物中分离得到。

关键词: 山茱萸; 川楝苷 B; dunnianoside D; 二氢槲皮素; 柚皮素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)15-4480-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.15.005

Isolation and identification of chemical constituents from fruit of *Cornus officinalis*

PENG Zhong-can^{1,2}, HE Jun², PAN Xue-ge^{1,2}, YE Xian-sheng^{1,2}, LI Xin-xin^{1,2}, YIN Wei-feng^{1,2}, ZHANG Wei-ku², XU Jie-kun¹

1. School of Chinese Materia Medica & School of Life Sciences, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China

2. Institute of Clinical Medical Sciences & Department of Pharmacy, China-Japan Friendship Hospital, Beijing 100029, China

Abstract: Objective To study the chemical compounds in the water extract of *Cornus officinalis*. **Methods** The compounds were systematically isolated and purified by using various chromatographic separation and analysis techniques including macroporous resins, silica gel, ODS and Sephadex LH-20 column chromatographies, as well as reversed phase high-performance liquid chromatography. Their structures were elucidated based on HR-ESI-MS, NMR spectroscopic and reported data. **Results** A total of 18 compounds were isolated from water extract of *C. officinalis* and identified as 5-(1'-hydroxyethyl)-methyl nicotinate (1), 3,4-dihydroxybenzaldehyde (2), *p*-methoxycinnamic acid (3), meliadoside B (4), dunnianoside D (5), 4-O-(6'-O-galloyl-β-D-glucopyranosyl)-*cis*-*p*-coumaric acid (6), 3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O-β-D-glucopyranoside (7), 1-O-β-D-glucopyranosyl-4-allylbenzene (8), 2-methoxy-4-(2-propenyl)phenyl β-D-glucopyranoside (9), (-)-(E)-4-hydroxy-3-methoxyphenylpropene 4-O-β-L-xylopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (10), 4-hydroxy-3-methoxyphenylprop-8-ene 4-O-β-D-xylopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (11), dihydrokaempferol (12), dihydroquercetin (13), phlorizin (14), naringenin 7-O-β-D-glucopyranoside (15), quercetin-3-O-β-D-galactoside (16), rutin (17), and quercetin-3-O-robinobioside (18). **Conclusion** Compounds 1~15 and 18 are isolated from *C. officinalis* for the first time. In addition, compounds 1~6, 8~11, 13, and 15 are found in the genus *Cornus* for the first time.

Key words: *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc.; meliadoside B; dunnianoside D; dihydroquercetin; naringenin 7-O-β-D-glucopyranoside

收稿日期: 2021-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (82073731); 北京市科委 G20 工程创新研究项目 (Z171100001717009); 中国医学科学院青年医学人才奖励项目 (2018RC350019); 北京中医药大学科研成果转化应用研究专项 (2019-XJ-CGZH-007); 北京工商大学中国轻工业化妆品重点实验室开放课题基金资助课题 (KLC-2020-YB9)

作者简介: 彭中灿 (1995—), 硕士研究生, 研究方向为中药活性成分发现。

***通信作者:** 张维库, 研究员, 研究方向为中药活性成分发现和新药研究。E-mail: cpuzwk@163.com

续洁琨, 教授, 研究方向为中药药理和新药开发。E-mail: xjkbum@163.com

山茱萸 *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc. 是山茱萸科 (Cornaceae) 的一种生长在暖温带的喜阳落叶树, 主要分布在中国的陕西、河南、浙江等地^[1]。中药山茱萸为山茱萸科植物山茱萸的干燥成熟果肉, 始载于《神农本草经》, 其性酸、涩, 微温, 归肝、肾经, 具有补益肝肾、收涩固脱等功效, 长期以来被用于治疗眩晕耳鸣、腰膝酸痛、内热消渴等症状^[2]。目前从山茱萸中分离鉴定出的化学成分包括环烯醚萜、生物碱、黄酮和木脂素等^[3-6]。现代药理学研究表明, 山茱萸及其化学成分具有降糖、神经保护、抗炎和抗氧化等作用^[7-10]。为了更好地阐明山茱萸的药效物质基础, 促进其作为药食两用中药的充分合理利用, 本课题组在前期研究^[4-6,8,11-15]基础上对山茱萸果实的化学成分进行了进一步的分离和鉴定, 从中共得到 18 个化合物, 分别为 5-(1'-羟乙基)-烟酸甲酯[5-(1'-hydroxyethyl)-methyl nicotinate, **1**]、3,4-二羟基苯甲醛 (3,4-dihydroxybenzaldehyde, **2**)、对甲氧基桂皮酸 (*p*-methoxycinnamic acid, **3**)、川楝苷 B (meliadoside B, **4**)、dunnianoside D (**5**)、4-*O*-(6'-*O*-没食子酰基- β -吡喃葡萄糖基)-顺-对香豆酸 [4-*O*-(6'-*O*-galloyl- β -glucopyranosyl)-*cis-p*-coumaric acid, **6**]、3,3'-二甲基鞣花酸-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3,3'-di-*O*-methylellagic acid-4'-*O*- β -D-glucopyranoside, **7**)、1-*O*- β -D-葡萄糖基-4-烯丙基苯 (1-*O*- β -D-glucopyranosyl-4-allylbenzene, **8**)、2-甲氧基-4-(2-丙烯基) 苯基 β -D-吡喃葡萄糖苷 [2-methoxy-4-(2-propenyl)phenyl β -D-glucopyranoside, **9**]、(-)-(*E*)-4-羟基-3-甲氧基苯丙烯-4-*O*- β -L-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 [(-)-(*E*)-4-hydroxy-3-methoxyphenylpropene-4-*O*- β -L-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, **10**]、4-羟基-3-甲氧基苯丙-8-烯-4-*O*- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 [4-hydroxy-3-methoxyphenylprop-8-ene-4-*O*- β -D-xylopyraosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, **11**]、二氢山柰酚 (dihydrokaempferol, **12**)、二氢槲皮素 (dihydroquercetin, **13**)、根皮苷 (phlorizin, **14**)、柚皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (naringenin 7-*O*- β -D-glucopyranoside, **15**)、槲皮素-3-*O*- β -D-半乳糖苷 (quercetin-3-*O*- β -D-galactoside, **16**)、芦丁 (rutin, **17**) 和槲皮素-3-*O*-刺槐双糖 (quercetin-3-*O*-robinobioside, **18**)。化合物 **1**~**15** 和 **18** 为首次从该植物中分离得到, 其中, 化合物 **1**~**6**、**8**~**11**、**13** 和 **15** 为首次从山茱萸属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400、Bruker AV-500 和 Bruker AV-600 型核磁共振 (Bruker 公司); Q-Exactive Orbitrap 型液相色谱-高分辨质谱联用系统 (液相系统, Waters 公司; 质谱系统, Thermo 公司); Agilent 1260 型分析液相 (DAD 检测器, Agilent 公司); 岛津制备液相 (泵 LC-20AR, 检测器 SPD-20 A, 岛津公司); ZF-I 型三用紫外分析仪 (上海舒源分析仪器厂); Sartorius-BS223S 电子分析天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 购于青岛海洋化学公司; 硅胶 GF₂₅₄ 薄层预制板购于烟台化学工业研究所; ODS (30~50 μ m) 购自 YMC 公司; 分析型 HPLC 色谱柱为 ES Sonoma C₁₈ (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m); 制备型 HPLC 色谱柱为 YMC-Pack ODS-A 色谱柱 (250 mm $\times$ 20 mm, 5 μ m) 和 Phenomenex Gemini C₁₈ 色谱柱 (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m); 实验所用试剂均为分析纯 (北京化工厂) 和色谱纯 (Honeywell 公司)。

实验用山茱萸为 2013 年 11 月采摘自陕西省佛坪县, 由北京中医药大学续洁琨教授鉴定为山茱萸科山茱萸属植物山茱萸 *C. officinalis* Sieb. et Zucc. 的干燥成熟果实, 样本 (20131106) 存放于中日友好医院临床医学研究所。

2 提取与分离

山茱萸的干燥果实 (63.0 kg), 热水煎煮提取 2 次 (630 L, 100 $^{\circ}$ C), 每次 2 h。合并提取液, 减压浓缩得到总浸膏 (约 28.9 kg)。总浸膏用水混悬, 经 D101 型大孔吸附树脂柱, 依次用水及 30%、55%、95% 乙醇洗脱。55% 乙醇洗脱部位浓缩后得浸膏 388 g, 将其用硅胶 1:1 拌样, 采用硅胶开放柱 (200~300 目, 7.5 cm $\times$ 118 cm), 氯仿-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 洗脱液经薄层色谱 (TLC) 点板分析合并相同组分, 得到 8 个组分 Fr. A~H。

Fr. B 经 ODS 柱色谱 [甲醇-水 (1:9 $\rightarrow$ 1:0)] 得到 9 个流分 (Fr. B1~B9), 其中 Fr. B2 经制备高效液相色谱 (Pre-HPLC) 分离 [甲醇-水 (10:90), 4 mL/min] 得化合物 **2** (4.8 mg, t_R =31.2 min)。Fr. B3 经 Pre-HPLC [甲醇-水 (10:90), 4.5 mL/min] 制备分离得化合物 **1** (4.0 mg, t_R =29.1 min)。Fr. B4 经反复 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 [甲醇-水 (1:1)] 洗脱, TLC 点板分析以及重结晶得到化合物 **3** (24.3 mg)。Fr. B9 先经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (纯甲醇) 洗脱进一步分离得组分 Fr. B9.1~B 9.13, Fr.

B9.10 再经 Pre-HPLC [甲醇-水 (40:60), 5.0 mL/min] 制备分离得化合物 **6** (4.8 mg, t_R = 19.7 min) 和 **5** (3.2 mg, t_R = 24.2 min)。

Fr. C 经 ODS 柱色谱 [甲醇-水 (2:8→1:0)] 得到 8 个流分 (Fr. C1~C8), 其中 Fr. C2 再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 [甲醇-水 (4:6→1:0)] 洗脱进一步分离得组分 Fr. C2.1~C2.18, Fr. C2.2 再经 Pre-HPLC [甲醇-水 (35:65), 5.0 mL/min] 制备分离得化合物 **17** (5.4 mg, t_R = 18.4 min) 和 **18** (4.2 mg, t_R = 21.7 min)。Fr. C2.3 经 Pre-HPLC [甲醇-水 (38:62), 5.0 mL/min] 制备分离得到化合物 **12** (6.4 mg, t_R = 25.0 min)。

Fr. D 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (100:0、95:5、9:1、8:2、7:3、6:4、1:1、3:7) 梯度洗脱, TLC 点板分析合并为 6 个流分 (Fr. D1~D6)。Fr. D3 再经 ODS 柱色谱 [甲醇-水 (2:8→1:0)] 得到 11 个流分 (Fr. D3.1~D3.11)。Fr. D3.5 再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 [甲醇-水 (3:7→1:0)] 洗脱进一步分离得组分 Fr. D3.5A~D3.5K, Fr. D3.5B 经 Pre-HPLC [乙腈-水 (18:92), 6.0 mL/min] 制备分离得化合物 **8** (19.0 mg, t_R = 22.3 min) 和 **9** (19.2 mg, t_R = 26.5 min)。Fr. D3.5C 经 Pre-HPLC [甲醇-水 (50:50), 5.0 mL/min] 制备分离得化合物 **4** (52.5 mg, t_R = 19.3 min)。Fr. D3.5D 经 Pre-HPLC [乙腈-水 (16:84), 5.0 mL/min] 制备分离得化合物 **13** (10.8 mg, t_R = 20.8 min) 和 **16** (14.4 mg, t_R = 28.9 min)。

Fr. E 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱 (100:0、95:5、9:1、8:2、7:3、6:4、1:1、3:7), TLC 点板分析合并为 14 个流分 (Fr. E1~E14)。Fr. E3 再经 ODS 柱色谱 [甲醇-水 (3:7→1:0)] 得到 18 个流分 (Fr. E3.1~E3.18)。Fr. E3.3 再经反复 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 [甲醇-水 (1:1)] 洗脱, TLC 点板分析以及重结晶得到化合物 **7** (150.1 mg)。Fr. E3.4 经 Pre-HPLC [甲醇-水 (32:68), 4.5 mL/min] 制备分离得化合物 **15** (28.7 mg, t_R = 47.4 min)。Fr. E3.6 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 [甲醇-水 (1:1→1:0)] 洗脱进一步分离得组分 Fr. E3.6A~E3.6F, Fr. E3.6B 经 Pre-HPLC [甲醇-水 (38:62), 5.0 mL/min] 制备分离得化合物 **10** (7.5 mg, t_R = 25.8 min)。Fr. E3.6F 经 Pre-HPLC [甲醇-水 (40:60), 5.0 mL/min] 制备分离得化合物 **11** (6.2 mg, t_R = 26.3 min)。Fr. E3.7 再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 [甲醇-水 (1:1→1:0)] 洗脱进一步

分离得组分 Fr. E3.7A~Fr. E3.7G, Fr. E3.7E 经 Pre-HPLC [甲醇-水 (45:55), 5.0 mL/min] 制备分离得化合物 **14** (23.0 mg, t_R = 29.5 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 9.02 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 8.76 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 8.42 (1H, m, H-4), 4.99 (1H, q, J = 6.6 Hz, H-1'), 3.98 (3H, s, -OCH₃), 1.51 (3H, d, J = 6.6 Hz, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 167.0 (C=O), 151.9 (C-6), 149.8 (C-2), 144.2 (C-5), 136.0 (C-4), 127.8 (C-3), 68.1 (C-1'), 53.1 (-OCH₃), 25.5 (1'-CH₃)。以上数据与文献报道进行对比^[16], 鉴定化合物 **1** 为 5-(1'-羟乙基)-烟酸甲酯。

化合物 **2**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 137.024 3 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.69 (1H, s, CHO), 7.26 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-6), 7.23 (1H, s, H-2), 6.91 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 191.0 (CHO), 152.2 (C-4), 145.9 (C-3), 128.8 (C-1), 124.5 (C-6), 115.5 (C-5), 114.3 (C-2)。以上数据与文献数据进行对比^[17], 鉴定化合物 **2** 为 3,4-二羟基苯甲醛。

化合物 **3**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 179.070 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.61 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.53 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 6.94 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5), 6.32 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 3.83 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 170.9 (C-9), 163.1 (C-4), 146.1 (C-7), 130.9 (C-2, 6), 128.4 (C-1), 116.7 (C-3, 5), 115.4 (C-8), 55.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道进行对比^[18], 鉴定化合物 **3** 为对甲氧基桂皮酸。

化合物 **4**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 327.108 5 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.25 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.78 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 4.58 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 4.45 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-7), 3.90 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6'a), 3.78 (1H, m, H-8), 3.73 (1H, m, H-6'b), 3.48 (1H, dd, J = 9.6, 8.4 Hz, H-3'), 3.49 (1H, m, H-5'), 3.44 (1H, m, H-9a), 3.41 (1H, m, H-4'), 3.40 (1H, m, H-9b), 3.15 (1H, dd, J = 9.6, 7.6 Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 159.1 (C-4), 130.3 (C-2, 6), 129.7 (C-1), 116.3 (C-3, 5), 100.0 (C-1'), 82.9 (C-8), 80.9 (C-2'), 80.1 (C-7), 79.9 (C-5'), 75.3 (C-3'), 72.0 (C-4'), 62.7 (C-6'), 62.2 (C-9)。以上数据与文献数据进行对比^[19], 鉴定

化合物 4 为川楝苷 B。

化合物 5: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 421.113 8 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.88 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2'', 6''), 6.84 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3'', 5''), 6.71 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.58 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.57 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 4.76 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 4.68 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, H-6a), 4.35 (1H, dd, $J = 12.0, 7.2$ Hz, H-6b), 3.72 (1H, m, H-5'), 3.72 (3H, s, 3-OCH₃), 3.48 (1H, m, H-3'), 3.46 (1H, m, H-2'), 3.41 (1H, m, H-4'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 167.8 (C-7''), 163.8 (C-4''), 152.7 (C-1), 149.4 (C-3), 143.3 (C-4), 133.1 (C-2'', 6''), 122.3 (C-1''), 116.4 (C-3'', 5''), 116.1 (C-5), 110.3 (C-6), 104.2 (C-1'), 103.9 (C-2), 78.1 (C-3'), 75.8 (C-5'), 75.1 (C-2'), 72.2 (C-4'), 65.2 (C-6'), 56.5 (3-OCH₃)。以上数据与文献数据进行对比^[20], 鉴定化合物 5 为 dunnianoside D。

化合物 6: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 477.103 7 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.55 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 7.10 (2H, s, H-2'', 6''), 7.01 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.83 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-7), 5.84 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-8), 4.94 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.42~3.80 (3H, m, H-2', 3', 4'), 4.60 (1H, dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz, H-6'), 4.40 (1H, dd, $J = 12.0, 7.6$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 170.2 (C-9), 168.2 (C-7''), 159.4 (C-4), 146.6 (C-3'', 5''), 143.3 (C-7), 140.0 (C-4''), 132.9 (C-2, 6), 130.6 (C-1), 121.4 (C-1''), 119.2 (C-8), 117.0 (C-3, 5), 110.3 (C-2'', 6''), 102.0 (C-1'), 77.9 (C-3'), 75.7 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.8 (C-4'), 64.8 (C-6')。以上数据与文献数据进行对比^[21], 鉴定化合物 6 为 4-*O*-(6'-*O*-没食子酰基- β -D-葡萄糖基)-顺-对香豆酸。

化合物 7: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 491.083 1 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 10.84 (1H, s, OH), 7.81 (1H, s, H-5'), 7.52 (1H, s, H-5), 5.47 (1H, s, H-1''), 5.15 (2H, m, H-6''), 5.07 (1H, m, H-5''), 4.59 (1H, m, H-2''), 4.09 (3H, s, 3'-OMe), 4.05 (3H, s, 3-OMe), 3.70 (1H, m, H-3''), 3.49 (1H, m, H-4''); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 158.4 (C-7'), 158.3 (C-7), 152.8 (C-4'), 151.6 (C-4), 141.8 (C-3'), 141.6 (C-2'), 140.9 (C-2), 140.2 (C-3), 114.1 (C-1'), 112.8 (C-6'), 111.9 (C-5'), 111.9 (C-6), 111.6 (C-5), 111.1 (C-1), 101.3 (C-1''), 77.3 (C-3''), 76.5 (C-5''),

73.3 (C-2''), 69.5 (C-4''), 61.7 (3'-OMe), 61.0 (3-OMe), 60.5 (C-6'')。以上数据与文献数据进行对比^[22], 鉴定化合物 7 为 3,3'-二甲基鞣花酸-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 8: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 341.124 1 $[M+HCOO]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.10 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3, 5), 7.03 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2, 6), 5.95 (1H, ddt, $J = 16.8, 10.1, 6.7$ Hz, H-8), 5.06 (1H, m, H-9a), 5.04 (1H, m, H-9b), 4.88 (1H, m, H-1'), 3.90 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.70 (1H, dd, $J = 12.0, 5.1$ Hz, H-6'b), 3.46~3.35 (4H, m, H-2'~5'), 3.32 (2H, m, H-7); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 157.7 (C-1), 139.4 (C-2, 6), 135.4 (C-4), 130.6 (C-3, 5), 117.9 (C-8), 115.8 (C-9), 102.7 (C-1'), 78.3 (C-3'), 78.2 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.7 (C-6'), 40.5 (C-7)。以上数据与文献数据进行对比^[23], 鉴定化合物 8 为 1-*O*- β -D-葡萄糖基-4-烯丙基苯。

化合物 9: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 371.134 9 $[M+HCOO]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.10 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 6.84 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 6.73 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-5), 5.96 (1H, ddt, $J = 16.8, 10.1, 6.7$ Hz, H-8), 5.07 (1H, m, H-9a), 5.03 (1H, m, H-9b), 4.85 (1H, s, H-1'), 3.88 (1H, m, H-6a'), 3.85 (3H, s, 10-OCH₃), 3.70 (1H, m, H-6b'), 3.49~3.31 (6H, m, H-7, 2', 3', 4', 5'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 150.9 (C-2), 146.5 (C-1), 139.2 (C-8), 136.6 (C-4), 122.2 (C-5), 118.4 (C-6), 116.0 (C-9), 114.3 (C-3), 103.2 (C-1'), 78.3 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.5 (C-4'), 62.7 (C-6'), 56.8 (C-10), 40.9 (C-7)。以上数据与文献数据进行对比^[24], 鉴定化合物 9 为 2-甲氧基-4-(2-丙烯基)苯基 β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 10: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 503.177 3 $[M+HCOO]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.13 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.00 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.90 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.36 (1H, m, H-7), 6.19 (1H, dd, $J = 15.7, 6.6$ Hz, H-8), 4.85 (1H, s, H-1'), 4.32 (1H, d, $J = 7.4, H-1''$), 4.10 (1H, dd, $J = 11.7, 1.9$ Hz, H-6'a), 3.88 (3H, s, 10-OCH₃), 3.85 (1H, dd, $J = 11.5, 5.3$ Hz, H-5'a), 3.77 (1H, dd, $J = 11.6, 6.3$ Hz, H-6'b), 3.62 (1H, m, H-5'), 3.50~3.46 (4H, m, H-2', 3', 4''), 3.40 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4'), 3.28 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2''), 3.21 (1H, dd, $J = 9.1, 7.4$ Hz, H-3''), 3.15 (1H, dd, $J = 11.5, 10.2$ Hz, H-5'b),

1.86 (3H, dd, $J = 6.6, 1.5$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 150.9 (C-3), 147.1 (C-4), 134.9 (C-1), 131.9 (C-7), 125.4 (C-8), 120.4 (C-6), 118.3 (C-5), 111.1 (C-2), 105.5 (C-1'), 102.9 (C-1'), 77.8 (C-3'), 77.8 (C-2''), 77.6 (C-5'), 75.1 (C-3''), 75.0 (C-2'), 71.5 (C-4'), 71.4 (C-4''), 69.9 (C-6'), 67.0 (C-5''), 56.8 (10- OCH_3), 18.7 (C-9)。以上数据与文献数据进行对比^[25], 鉴定化合物 **10** 为 (-)-(*E*)-4-羟基-3-甲氧基苯丙烯-4-*O*- β -*L*-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 503.177 1 $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.13 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.84 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.76 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6), 5.98 (1H, ddt, $J = 16.8, 10.1, 6.7$ Hz, H-8), 5.11~4.99 (2H, m, H-9), 4.84 (1H, m, H-1'), 4.31 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 4.09 (1H, dd, $J = 11.6, 1.7$ Hz, H-6'a), 3.86 (3H, s, 10- OCH_3), 3.83 (1H, m, H-5''a), 3.78 (1H, dd, $J = 11.7, 6.1$ Hz, H-6'b), 3.60 (1H, ddd, $J = 10.0, 6.3, 2.2$ Hz, H-3'), 3.48 (1H, m, H-2'), 3.42 (1H, m, H-4''), 3.35 (1H, s, H-3'), 3.33 (1H, s, H-4'), 3.31 (2H, s, H-7), 3.29 (1H, t, $J = 8.9$ Hz, H-3''), 3.20 (1H, dd, $J = 8.9, 7.6$ Hz, H-2'), 3.13 (1H, dd, $J = 11.5, 10.2$ Hz, H-5''b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 150.9 (C-3), 146.3 (C-4), 139.1 (C-8), 136.6 (C-1), 122.4 (C-6), 118.5 (C-5), 116.0 (C-9), 114.2 (C-2), 105.4 (C-1'), 103.0 (C-1'), 77.8 (C-3'), 77.7 (C-3''), 77.5 (C-5'), 75.1 (C-2'), 75.0 (C-2''), 71.5 (C-4'), 71.3 (C-4''), 69.8 (C-6'), 66.9 (C-5''), 56.8 (10- OCH_3), 40.9 (C-7)。以上数据与文献数据进行对比^[26], 鉴定化合物 **11** 为 4-羟基-3-甲氧基苯丙-8-烯-4-*O*- β -*D*-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 287.056 1 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.36 (2H, dd, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.84 (2H, dd, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.93 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.89 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 4.99 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 4.55 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 198.6 (C-4), 168.8 (C-7), 165.4 (C-5), 164.7 (C-9), 159.3 (C-4'), 130.5 (C-2', 6'), 129.4 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 102.0 (C-10), 97.4 (C-6), 96.4 (C-8), 85.1 (C-2), 73.7 (C-3)。以上数据与文献数据^[27]进行对比, 鉴定化合物 **12** 为二氢山柰酚。

化合物 **13**: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 303.051 2 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.97 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 5.93 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 5.89 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 4.92 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-2), 4.51 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 198.6 (C-4), 168.8 (C-7), 165.5 (C-5), 164.5 (C-9), 147.3 (C-4'), 146.5 (C-3'), 130.0 (C-1'), 121.0 (C-6'), 116.2 (C-2'), 116.0 (C-5'), 102.0 (C-10), 97.4 (C-6), 96.4 (C-8), 85.3 (C-2), 73.8 (C-3)。以上数据与文献数据^[28]进行对比, 鉴定化合物 **13** 为二氢槲皮素。

化合物 **14**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 435.129 8 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.68 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 6.18 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 5.96 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-5'), 5.04 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 3.91 (1H, dd, $J = 12.1, 2.0$ Hz, H-6''a), 3.72 (1H, dd, $J = 12.1, 5.4$ Hz, H-6''b), 3.45 (2H, m, H- α), 2.88 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H- β); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 206.7 (C=O), 167.7 (C-4'), 166.0 (C-6'), 162.5 (C-2'), 156.5 (C-4), 134.0 (C-1), 130.5 (C-2, 6), 116.2 (C-3, 5), 106.9 (C-1'), 102.2 (C-1''), 98.5 (C-5'), 95.6 (C-3'), 78.6 (C-5''), 78.6 (C-3''), 74.9 (C-2''), 71.3 (C-4''), 62.6 (C-6''), 47.1 (C- α), 30.9 (C- β)。以上数据与文献数据^[29]进行对比, 鉴定化合物 **14** 为根皮苷。

化合物 **15**: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 433.113 6 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.33 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.22 (1H, t, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.20 (1H, t, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.39 (1H, dt, $J = 13.0, 2.8$ Hz, H-2), 4.98 (1H, m, H-1''), 3.89 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6a''), 3.70 (1H, m, H-6b''), 3.18 (1H, dd, $J = 17.0, 13.3$ Hz, H-3a), 2.76 (1H, dt, $J = 17.2, 3.4$ Hz, H-3e); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 198.7 (C-4), 167.2 (C-7), 165.1 (C-5), 164.8 (C-9), 159.3 (C-4'), 131.0 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 105.1 (C-10), 101.4 (C-1''), 98.1 (C-6), 97.1 (C-8), 80.9 (C-2), 78.4 (C-3''), 77.9 (C-5''), 74.8 (C-2''), 71.3 (C-4''), 62.5 (C-6''), 44.3 (C-3)。以上数据与文献数据^[30]进行对比, 鉴定化合物 **15** 为柚皮素-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 463.088 7 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ :

7.85 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.59 (1H, dd, $J = 8.5$ Hz, 2.2 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.18 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.86 (1H, m, H-4''), 3.82 (1H, m, H-2''), 3.65 (2H, dd, $J = 11.1, 6.0$ Hz, H-6''), 3.56 (1H, m, H-3''), 3.49 (1H, m, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.7 (C-4), 166.2 (C-7), 163.2 (C-5), 158.9 (C-2), 158.6 (C-9), 150.1 (C-4'), 145.9 (C-3'), 135.9 (C-3), 123.1 (C-1'), 123.0 (C-6'), 117.9 (C-2'), 116.2 (C-5'), 105.8 (C-10), 105.5 (C-1''), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 77.3 (C-5''), 75.2 (C-3''), 73.3 (C-2''), 70.2 (C-4''), 62.1 (C-6''). 以上数据与文献数据^[31]进行对比, 鉴定化合物 **16** 为槲皮素-3- O - β -D-半乳糖苷。

化合物 **17**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 611.158 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.59 (1H, brs, 5-OH), 7.65 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 7.51 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, dd, $J = 5.6, 1.9$ Hz, H-8), 6.19 (1H, t, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.32 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 4.40 (1H, dd, $J = 14.0, 1.5$ Hz, H-1'''), 1.06 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 177.3 (C-4), 164.2 (C-7), 161.2 (C-5), 156.4 (C-2, 9), 148.4 (C-4'), 144.8 (C-3'), 133.3 (C-3), 121.6 (C-6'), 121.1 (C-1'), 116.0 (C-5'), 115.2 (C-2'), 103.9 (C-10), 101.2 (C-1''), 100.0 (C-1'''), 98.7 (C-6), 93.6 (C-8), 76.4 (C-3''), 75.9 (C-5''), 73.5 (C-2''), 71.9 (C-4'''), 71.1 (C-3'''), 70.6 (C-4''), 70.4 (C-2'''), 68.3 (C-5'''), 67.0 (C-6''), 17.7 (C-6'''). 以上数据与文献数据进行对比^[32], 鉴定化合物 **17** 为芦丁。

化合物 **18**: 黄色粉末。HR-ESI-MS m/z : 611.158 3 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.59 (1H, brs, 5-OH), 7.65 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 7.51 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, dd, $J = 5.6, 1.9$ Hz, H-8), 6.19 (1H, t, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.32 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 4.40 (1H, dd, $J = 14.0, 1.5$ Hz, H-1'''), 1.06 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 177.4 (C-4), 164.3 (C-7), 161.2 (C-5), 156.6 (C-9), 156.4 (C-2), 148.5 (C-4'), 144.8 (C-3'), 133.5 (C-3), 121.9 (C-6'), 121.2 (C-1'), 116.2 (C-5'), 115.2 (C-2'), 103.9 (C-10), 102.0 (C-1''), 100.8 (C-1'''), 98.7 (C-6), 93.6 (C-8), 74.1 (C-5''), 73.0 (C-3''), 71.8 (C-4'''), 70.6

(C-2''), 70.4 (C-3'''), 70.0 (C-2'''), 68.3 (C-4''), 68.0 (C-5'''), 65.1 (C-6''), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献数据进行对比^[32], 鉴定化合物 **18** 为槲皮素-3- O -刺槐双糖。

4 讨论

本研究从山茱萸果实部位水提物的 55%乙醇提取部位中分离鉴定了 18 个化合物, 包括 1 个生物碱、10 个酚酸(苷)类和 7 个黄酮类化合物。本研究结果进一步丰富了山茱萸化学成分多样性, 为深入挖掘山茱萸药效物质奠定了基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

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 [M]. 北京: 科学出版社, 1990: 84.
- [2] 中国药典 [S]. 一部, 2020: 29.
- [3] Dong Y, Feng Z L, Chen H B, et al. Corni Fructus: A review of chemical constituents and pharmacological activities [J]. *Chin Med*, 2018, 13: 34.
- [4] 赫军, 续洁琨, 潘雪格, 等. 山茱萸中 1 个新苯丙素苷类化合物 [J]. *中国中药杂志*, 2018, 43(21): 4264-4266.
- [5] 乔灏祯, 叶贤胜, 赫军, 等. 山茱萸中一个新的环烯醚萜苷类化合物 [J]. *中国药学杂志*, 2017, 52(14): 1212-1216.
- [6] 叶贤胜, 赫军, 张佳琳, 等. 山茱萸的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2016, 41(24): 4605-4609.
- [7] Huang J, Zhang Y W, Dong L, et al. Ethnopharmacology, phytochemistry, and pharmacology of *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc [J]. *J Ethnopharmacol*, 2018, 213: 280-301.
- [8] Shi R, Han Y, Yan Y, et al. Loganiin exerts sedative and hypnotic effects via modulation of the serotonergic system and GABAergic neurons [J]. *Front Pharmacol*, 2019, 10: 409.
- [9] 周迎春, 张廉洁, 张燕丽. 山茱萸化学成分及药理作用研究新进展 [J]. *中医药信息*, 2020, 37(1): 114-120.
- [10] 李志红, 杨萌萌, 徐静雅, 等. 山茱萸 bHLH2 基因的克隆与分析 [J]. *世界中医药*, 2020, 15(5): 696-701.
- [11] Ye X S, He J, Cheng Y C, et al. Cornusides A-O, bioactive iridoid glucoside dimers from the fruit of *Cornus officinalis* [J]. *J Nat Prod*, 2017, 80(12): 3103-3111.
- [12] He J, Ye X S, Wang X X, et al. Four new iridoid glucosides containing the furan ring from the fruit of *Cornus officinalis* [J]. *Fitoterapia*, 2017, 120: 136-141.
- [13] He J, Xu Y, Xu J K, et al. Cornusglucosides A and B, two new iridoid glucosides from the fruit of *Cornus officinalis* [J]. *Chem Biodivers*, 2019, 16(11): e1900421.
- [14] He J, Xu J K, Pan X G, et al. Unusual cadinane-type

- sesquiterpene glycosides with α -glucosidase inhibitory activities from the fruit of *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc [J]. *Bioorg Chem*, 2019, 82: 1-5.
- [15] Ye X S, He J, Xu J K, et al. Undescribed morroniside-like secoiridoid diglycosides with α -glucosidase inhibitory activity from *Corni Fructus* [J]. *Phytochemistry*, 2020, 171: 112232.
- [16] 杨炳友, 宋丹丹, 韩华, 等. 接骨木根皮的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2014, 45(10): 1367-1372.
- [17] 邱鹰昆, 田芳, 窦德强, 等. 亚贡叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(10): 1446-1448.
- [18] 于民丰, 邵赞, 陶燕铎. 藏药鲜卑花化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(24): 3528-3531.
- [19] 昌军, 宣利江, 徐亚明. 川楝子中两个新的苯丙三醇甙 [J]. 植物学报, 1999, 41(11): 1245-1248.
- [20] Bai J, Fang Z F, Chen H, et al. Antioxidant phenolic glycosides from the roots of *Illicium dunnianum* [J]. *Carbohydr Res*, 2012, 361: 206-211.
- [21] Isaza J H, Ito H, Yoshida T. A flavonol glycoside-lignan ester and accompanying acylated glucosides from *Monochaetum multiflorum* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(2): 321-327.
- [22] 朱华旭, 唐于平, 龚祝南, 等. 假麦包叶化学成分研究 (III) [J]. 中草药, 2008, 39(11): 1612-1616.
- [23] 孟宪华, 尚贤毅, 杨军丽. 青花椒中酚类化学成分及其抗氧化活性 [J]. 中草药, 2020, 51(8): 2095-2101.
- [24] Shimoda K, Kondo Y, Nishida T, et al. Biotransformation of thymol, carvacrol, and eugenol by cultured cells of *Eucalyptus perriniana* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(20): 2256-2261.
- [25] Cheng W, Zhu C G, Xu W D, et al. Phenylpropene diglycosides from the bark of *Machilus wangchiana* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(11): 1046-1053.
- [26] 程伟, 许文东, 朱承根, 等. 信宜润楠中的苷类成分 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(6): 1102-1107.
- [27] 杨安金, 郭晓秋. 长托菝葜化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(17): 2293-2295.
- [28] Jin H Z, Chen G, Li X F, et al. Flavonoids from *Rhododendron decorum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(1): 85-86.
- [29] 肖洪明, 祖灵博, 李石平, 等. 掌叶覆盆子化学成分的研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2011, 21(3): 220-226.
- [30] 李晓强, 张培芬, 段文达, 等. 白花泡桐花的化学成分研究 [J]. 中药材, 2009, 32(8): 1227-1229.
- [31] Cota B B, Siqueira E P, de Oliveira D M, et al. Chemical constituents and leishmanicidal activity from leaves of *Kielmeyera variabilis* [J]. *Rev Bras Farmacogn*, 2012, 22(6): 1253-1258.
- [32] Zhu H, Chen L, Yu J Q, et al. Flavonoid epimers from custard apple leaves, a rapid screening and separation by HSCCC and their antioxidant and hypoglycaemic activities evaluation [J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 8819.

[责任编辑 王文倩]