

篱蓼地下部分的化学成分研究

陆杰浪, 吴梅芳, 黄明月, 苏向东, 吴一创, 贾舒杰, 何鑫, 张妍, 严文思, 薛永波*

中山大学药学院(深圳) 中药与天然药物研究室, 广东 深圳 518107

摘要: 目的 研究篱蓼 *Fallopia dumetorum* 地下部分的化学成分。方法 利用硅胶、Sephadex LH-20、C₁₈-ODS 等柱色谱, 以及半制备高效液相色谱(HPLC)技术进行系统分离纯化, 结合质谱(MS)、核磁共振谱(NMR)等波谱数据和文献对照等手段鉴定化合物结构; 对部分化合物进行体外抗氧化活性测试。结果 从篱蓼地下部分醋酸乙酯提取物中分离得到 27 个化合物, 分别鉴定为对羟基肉桂酸甲酯(1)、反式-4-甲氧基肉桂酸(2)、methyl gallate 3-*O*- β -D-glucopyranoside(3)、smilaside J(4)、lapathoside A(5)、vanicoside B(6)、hedyotisol A(7)、表儿茶酚(8)、红花素(9)、木犀草素(10)、槲皮素(11)、异槲皮素(12)、quercetin 3-*O*- β -D-glucopyranoside(12)、槲皮素-3-*O*- β -D-木糖苷(quercetin 3-*O*- β -D-xylopyranoside, 13)、2,3,5,4'-tetrahydroxystilbene-2-*O*- β -D-glucopyranoside(14)、1,3,6-trihydroxy-8-methylxanthone(15)、大黄素(16)、大黄素-8- β -D-葡萄糖苷(17)、polygonumnolide B2(18)、决明酮 8-*O*- β -D-葡萄糖苷(19)、altenuene(20)、isoaltenuene(21)、(2*R*,4*aR*,8*aR*)-3,4,4*a*,8*a*-tetrahydro-4*a*-hydroxy-2,6,7,8*a*-tetramethyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)-2*H*-chromene-5,8-dione(22)、豆甾-4-烯-3-酮(23)、stigmast-4-ene-3,6-dione(24)、 β -谷甾醇(25)、schleicheol 2(26)和 α -amyrenol(27)。其中化合物 1、8、9、11、13、14、18 和 27 在 100 μ mol/L 浓度下对 ABTS 自由基有显著的抑制活性, 同时化合物 8 和 11 在 100 μ mol/L 浓度下对 DPPH 自由基也具有明显的抑制活性。结论 化合物 2~4、7、9、13、15、20~22、24 和 26 为首次从蓼科植物中分离得到, 化合物 1、5、8 和 27 为首次从该属植物中报道, 化合物 6、14、16~19 和 23 为首次从篱蓼中分离得到。化合物 1、8、9、11、13、14、18 和 27 具有体外抗氧化活性。

关键词: 篱蓼; 抗氧化活性; 反式-4-甲氧基肉桂酸; 表儿茶酚; 红花素; 槲皮素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)02-0473-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.02.015

Chemical constituents from underground parts of *Fallopia dumetorum*

LU Jie-lang, WU Mei-fang, HUANG Ming-yue, SU Xiang-dong, WU Yi-chuang, JIA Shu-jie, HE Xin, ZHANG Yan, YAN Wen-si, XUE Yong-bo

Department of Chinese Medicine and Natural Medicine, School of Pharmaceutical Sciences (Shenzhen), Shenzhen Campus of Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China

Abstract: Objective To study the chemical basis of the underground parts of Lilia (*Fallopia dumetorum*). **Methods** The purification of the ethyl acetate extract of the underground parts of *F. dumetorum* was carried out using silica gel, Sephadex LH-20, C₁₈-ODS column chromatography, and semi-preparative high performance liquid chromatography (HPLC), and the structures of all isolates were identified by a combination of NMR, MS spectroscopic analyses and comparison with the spectral data reported in the literatures. **Results** A total of 27 compounds were isolated from the ethyl acetate extract of underground parts of *F. dumetorum* and their structures were determined as *trans-p*-hydroxycinnamic acid methyl ester (1), (*E*)-4-methoxycinnamic acid (2), methyl gallate 3-*O*- β -D-glucopyranoside (3), smilaside J (4), lapathoside A (5), vanicoside B (6), hedyotisol A (7), epicatechin (8), carthamidin (9), luteolin (10), quercetin (11), quercetin 3-*O*- β -D-glucopyranoside (12), quercetin 3-*O*- β -D-xylopyranoside (13), 2,3,5,4'-tetrahydroxystilbene-2-*O*- β -D-glucopyranoside (14), 1,3,6-trihydroxy-8-methylxanthone (15), emodin (16), emodin 8- β -D-glucopyranoside (17), polygonumnolide B2 (18), torachrysone 8-*O*- β -D-glucoside (19), altenuene (20), isoaltenuene (21),

收稿日期: 2022-09-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21977120); 国家自然科学基金面上项目(31770379); 深圳市科技创新委员会基础研究重点项目(JCYJ202001S09142215045); 中国博士后科学基金项目(2020M673027)

作者简介: 陆杰浪, 男, 硕士研究生, 从事中药活性成分研究。E-mail: lujlang@mail2.sysu.edu.cn

*通信作者: 薛永波, 男, 博士生导师, 从事中药与天然药物研究。E-mail: xueyb@mail.sysu.edu.cn

(2*R*,4*aR*,8*aR*)-3,4,4*a*,8*a*-tetrahydro-4*a*-hydroxy-2,6,7,8*a*-tetramethyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)-2*H*-chromene-5,8-dione (22), β -sitostenone (23), stigmast-4-ene-3,6-dione (24), β -sitosterol (25), schleichol 2 (26), α -amyrenol (27). The selected compounds with large amounts were tested for *in vitro* antioxidant activities, the results showed that compounds 1, 8, 9, 11, 13, 14, 18 and 27 reveal significant inhibitory activities against ABTS (2,2'-azinobis- (3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate)) free radicals at the concentration of 100 μ mol/L, while compounds 8 and 11 have obvious inhibitory activity against DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) free radicals at the concentration of 100 μ mol/L. **Conclusion** Compounds 2—4, 7, 9, 13, 15, 20—22, 24, and 26 are first isolated from the plants of family Polygonaceae. Compounds 1, 5, 8 and 27 are first reported from the genus *Fallopia*. In addition, this is the first report of compounds 6, 14, 16—19 and 23 from the plant species *F. dumetorum*. Compounds 1, 8, 9, 11, 13, 14, 18 and 27 shows antioxidative activity.

Key words: *Fallopia dumetorum* (L.) Holub; antioxidative activity; (*E*)-4-methoxycinnamic acid; epicatechin; carthamidin; quercetin

何首乌属 *Fallopia* Adans. 植物因其次生代谢产物的结构多样性和显著的药理作用, 吸引着天然产物化学家和药理学家的研究兴趣, 如何首乌 *Fallopia multiflora* (Thunb.)^[1]、木藤蓼 *F. aubertii* (L. Henry) Holub^[2]、卷茎蓼 *F. convolvulus* (L.) Á. Löve^[3]、齿叶蓼 *F. denticulate* (C. C. Huang) Holub^[4] 等。其中, 该属植物最具代表的为何首乌, 其药用部位为块根, 在我国拥有悠久的用药历史, 最早记载于《何首乌传》, 其味苦、涩, 性温, 归心、肝、肾经, 生何首乌解毒消痈、润肠通便, 制何首乌补益精血, 乌须发, 强筋骨。近年来, 报道何首乌化学成分主要有黄酮类、蒽醌类、二苯乙烯苷类、苯丙素类等, 现代药理作用有抗氧化、抗动脉粥样硬化、神经保护、抗肿瘤等, 其二苯乙烯苷类和黄酮类为何首乌主要化学成分, 在抗氧化、神经保护、改善血管功能和增强学习记忆等方面生物活性显著^[1]。蓼蓼 *F. dumetorum* (L.) Holub 是蓼科何首乌属植物, 一年生草本, 产于我国吉林、黑龙江等省, 生长在山坡草地、山谷灌丛, 海拔 80~1900 m, 该植物在俄罗斯、朝鲜、日本、印度也有分布。截至目前, 人们对植物蓼蓼的研究甚少, 武智聪等^[5]曾在该植物地上部分化学成分研究中报道了部分黄酮类、蒽醌类和甾体类成分, 但其药理活性尚未见报道。根据植物亲缘关系, 其可能与同属植物何首乌相似, 具有丰富的植物多酚。为进一步研究蓼蓼的次生代谢产物及潜在的药用价值, 发现结构多样、活性显著的天然化合物, 促进何首乌属药用植物资源的开发和利用, 本研究选取蓼蓼植物资源展开化学成分及生物活性研究。通过 70%乙醇超声提取, 醋酸乙酯和正丁醇萃取, 综合利用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, C₁₈-ODS 柱色谱、制备液相色谱等分离纯化手段进行化学成分的研究, 从中分离得到 27 个化合物, 分别为对羟基肉桂酸甲酯(*trans*-

p-hydroxycinnamic acid methyl ester, 1)、反式-4-甲氧基肉桂酸[(*E*)-4-methoxycinnamic acid, 2]、methyl gallate 3-*O*- β -*D*-glucopyranoside (3)、smilaside J (4)、lapathoside A (5)、vanicoside B (6)、hedyotisol A (7)、表儿茶酚(epicatechin, 8)、红花素(carthamidin, 9)、木犀草素(luteolin, 10)、槲皮素(quercetin, 11)、异槲皮苷(quercetin 3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 12)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-木糖苷(quercetin 3-*O*- β -*D*-xylopyranoside, 13)、2,3,5,4'-tetrahydroxystilbene-2-*O*- β -*D*-glucopyranoside (14)、1,3,6-trihydroxy-8-methylxanthone (15)、大黄素(emodin, 16)、大黄素-8- β -*D*-葡萄糖苷(emodin 8- β -*D*-glucopyranoside, 17)、polygonumolide B2 (18)、决明酮 8-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(torachrysone 8-*O*- β -*D*-glucoside, 19)、altenuene (20)、isoaltenuene (21)、(2*R*,4*aR*,8*aR*)-3,4,4*a*,8*a*-tetrahydro-4*a*-hydroxy-2,6,7,8*a*-tetramethyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)-2*H*-chromene-5,8-dione (22)、豆甾-4-烯-3-酮(β -sitostenone, 23)、stigmast-4-ene-3,6-dione (24)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 25)、schleichol 2 (26) 和 α -amyrenol (27)。其中化合物 2—4、7、9、13、15、20—22、24 和 26 为蓼科首次分离得到, 化合物 1、5、8 和 27 为何首乌属首次报道, 化合物 6、14、16—19 和 23 为该植物中首次分离得分到。化合物 1、8、9、11、13、14、18、27 对 ABTS 自由基抑制率显著, 化合物 8 和 11 对 DPPH 自由基也具有强烈的抑制活性, 并对这些化合物进行复筛, 计算得到其半数抑制浓度(median inhibition concentration, IC₅₀)值。

1 仪器与材料

AVANCE III 400、500、600 MHz 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); Agilent 1120 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); 色谱柱(Ultimate XB-C₁₈ 250 mm×4.6 mm, 5 μ m; XB-C₁₈ 250 mm×10.0 mm,

5 μm), 月旭科技上海股份有限公司; R206B 旋转蒸发器(上海申生科技有限公司); 分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司); 多功能酶标分析仪(美谷子仪器(上海)有限公司); Sephadex LH-20 40 μm (瑞典 Pharmacia Biotech 公司); ODS 50 μm (日本 YMC Co. Ltd. 公司); 柱色谱硅胶 G (80~120、200~300、300~400 目)、薄层色谱硅胶板 (10~40 μm , 青岛海洋化工厂); 色谱纯乙腈、甲醇(美国新天地公司); 分析纯乙醇、石油醚、正丁醇、醋酸乙酯、甲醇、二甲基亚砷 (DMSO) (广州荣满生物科技有限公司); 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH)、2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐 (ABTS) 试剂盒 (默克 Sigma-Aldrich 公司); 维生素 E (北京普博欣生物科技有限公司)。

篱蓼地下部分采集于 2019 年 10 月 25 日, 采自山东省烟台市, 经广东药科大学药学院郑希龙副研究员鉴定为篱蓼 *F. dumetorum* (L.) Holub, 标本 (SYSUSZ-2019-X4) 收藏于中山大学药学院(深圳)中药与天然药物化学研究室。

2 提取与分离

篱蓼地下部分经干燥粉碎 (6.8 kg), 用 70% 乙醇 (30 L) 超声提取 4 次, 每次 1 h, 滤过, 合并滤液, 减压浓缩得总提取物干膏 (480.1 g)。然后将总提取物溶解悬浮于 1.5 L 水中, 再分别用醋酸乙酯萃取 5 次 (每次 2.5 L)、正丁醇萃取 6 次 (每次 2.5 L), 合并萃取液减压浓缩干燥得到醋酸乙酯萃取物 (105.5 g) 和正丁醇萃取物 (176.4 g)。醋酸乙酯萃取物 (105.5 g) 经硅胶 (80~120 目) 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (60:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, 得到 11 部分 (Fr. A~K)。

Fr. D (2.1 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚:醋酸乙酯 (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得到 7 部分 (Fr. D1~D7), Fr. D3 (200.7 mg) 反复经制备薄层硅胶板 (TLC) 纯化 (石油醚-醋酸乙酯 15:1), 得化合物 **22** (17.0 mg)。

Fr. E (10.3 g), 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得 10 部分 (Fr. E1~E10), Fr. E3 (350.4 mg) 经硅胶柱色谱, 石油醚:醋酸乙酯 (30:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, TLC 检验合并相同部分, 得化合物 **25** (32.0 mg)。Fr. E4 (450 mg) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, TLC 检验收集相同部分, 得化合物 **24** (7.1 mg) 和 **26** (8.0 mg)。

Fr. F (11.4 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (50:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, 得 10 部分 (Fr. F1~F10), Fr. F2 (1.13 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (30:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, TLC 检验收集相同部分, 得化合物 **23** (8.8 mg)。Fr. F4 (699.5 mg) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 洗脱物再经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 等度洗脱, TLC 检验合并相同馏分, 得化合物 **27** (5.3 mg) 和 **16** (130.0 mg)。

Fr. G (6.7 g), 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (30:1 $\rightarrow$ 2:1) 梯度洗脱, 得 4 部分 (Fr. G1~G4), 其中 Fr. G2 (4.3 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (25:1 $\rightarrow$ 2:1) 梯度洗脱, 得 6 部分 (Fr. G2a~G2f), Fr. G2c (996.6 mg) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 等度洗脱, 得 9 部分 (Fr. G2c1~G2c9), Fr. G2c1 (280.0 mg) 经制备液相 (甲醇-水 60:40) 纯化, 得化合物 **9** (10.7 mg, t_R =18 min), Fr. G2c2 (41.4 mg) 经制备液相 (甲醇-水 40:60) 纯化后, 得化合物 **20** (4.1 mg, t_R =12.3 min) 和 **21** (3.0 mg, t_R =15.6 min)。

Fr. H (11.1 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷:甲醇 (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得 8 部分 (Fr. H1~H8), Fr. H4 (862.2 mg), 再反复经硅胶柱色谱, TLC 检验合并相同部分, 得化合物 **7** (2.5 mg)、**10** (4.0 mg) 和 **15** (2.4 mg)。

Fr. I (12.6 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (40:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得 9 部分 (Fr. I1~I9), Fr. I4 (3.5 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (30:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得 6 部分 (Fr. I4a~I4f), Fr. I4e (1.5 g) 经 C₁₈-ODS 柱, 水-甲醇 (40:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 洗脱物再经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 等度洗脱, TLC 检验收集相同馏分, 得化合物 **1** (12.0 mg)、**2** (6.5 mg)、**8** (50.7 mg)、**17** (2.7 mg) 和 **19** (7.2 mg)。其它洗脱物 Fr. I4e2 (300.6 mg) 经制备液相色谱 (甲醇-水 70:30) 纯化后, 得化合物 **4** (20.4 mg, t_R =12.6 min) 和 **5** (10.6 mg, t_R =14.3 min)。

Fr. K (40 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (40:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得 9 部分 (Fr. K1~K9), Fr. K6 (13.2 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (40:1 $\rightarrow$ 2:1) 梯度洗脱, 得 7 部分 (Fr. K6a~K6g), Fr. K6e (3.7 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 等度洗脱, TLC 检验收集相同馏分, 得化合物 **6** (16.6

mg)、**12** (5.5 mg) 和 **18** (5.0 mg)。其他洗脱物 Fr. K6e2 (91.8 mg) 经制备液相 (乙腈-水 40:60) 纯化, 得化合物 **11** (20.0 mg, $t_R=8.4$ min), Fr. K6e3 (112.0 mg) 经制备液相 (甲醇-水 45:55) 纯化, 得化合物 **13** (15.3 mg, $t_R=10.2$ min), Fr. K6e5 (320.6 mg) 经制备液相 (甲醇-水 50:50) 纯化, 得化合物 **14** (90.0 mg, $t_R=9.2$ min)。Fr. K7 (4.0 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 等度洗脱, 得 5 部分 (Fr. K7a~K7e), 其中 Fr. K7b (46.0 mg), 经 TLC 检验收集相同流分, 得化合物 **3** (2.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 179 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{10}H_{10}O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, MeOD- d_4) δ : 7.64 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-3), 7.45 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-5, 9), 6.80 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-6, 8), 6.32 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-2), 3.76 (3H, brs, OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, MeOD- d_4) δ : 169.9 (C-1), 162.9 (C-7), 146.9 (C-3), 131.2 (C-5, 9), 126.2 (C-4), 117.4 (C-6, 8), 114.1 (C-2), 52.0 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[6-7], 故鉴定化合物 **1** 为对羟基肉桂酸甲酯。

化合物 **2**: 无色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 179 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{10}H_{10}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 7.63 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 7.45 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3, 5), 6.32 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8), 3.76 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 169.8 (C-9), 161.6 (C-4), 146.6 (C-7), 131.1 (C-2, 6), 127.0 (C-1), 116.9 (C-3, 5), 114.7 (C-8), 52.0 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为反式-4-甲氧基肉桂酸。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 369 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{14}H_{18}O_{10}$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 7.45 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-2), 7.61 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-6), 3.98 (3H, s, OCH₃), 5.14 (1H, d, $J=6.9$ Hz, H-1'), 3.94 (1H, dd, $J=12.3, 4.6$ Hz, H-2'), 3.79 (1H, d, $J=3.3$ Hz, H-3'), 4.07 (1H, d, $J=12.1$ Hz, H-4'), 3.75 (1H, m, H-5'), 3.71 (2H, m, H-6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 121.0 (C-1), 113.6 (C-2), 145.2 (C-3), 140.1 (C-4), 145.8 (C-5), 111.1 (C-6), 167.6 (-CO-O-), 51.7 (OCH₃), 101.6 (C-1'), 73.1 (C-2'), 75.6 (C-3', 5'), 70.9 (C-4'), 61.0 (C-6')。以上数据文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 methyl gallate

3-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 **4**: 无色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 863 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{41}H_{44}O_{19}$ 。 1H -NMR (400 MHz, MeOD- d_4) δ : 4.33 (2H, brs, H-1), 5.61 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-3), 4.52 (1H, m, H-4), 4.33 (1H, m, H-5), 4.56 (2H, m, H-6), 5.51 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-1'), 3.42 (1H, d, $J=10$ Hz, H-2'), 3.65 (1H, t, $J=9.5$ Hz, H-3'), 3.42 (1H, t, $J=9.5$ Hz, H-4'), 3.97 (1H, m, H-5'), 3.83 (2H, m, H-6'), 7.70 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H- α''), 6.42 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H- β''), 7.15 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-2'), 6.78 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-5'), 7.08 (1H, brd, $J=8.0$ Hz, H-6'), 3.84 (3H, s, OCH₃), 7.62 (1H, d, $J=16.5$ Hz, H- α'''), 6.32 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H- β'''), 7.37 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-2'''), 6.71 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3''', 5'''), 7.37 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-6'''), 7.62 (1H, d, $J=16.5$ Hz, H- α''''), 6.38 (1H, d, $J=16.5$ Hz, H- β''''), 7.15 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-2'''), 6.78 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-5'''), 7.05 (1H, brd, $J=8.0$ Hz, H-6'''), 3.86 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, MeOD- d_4) δ : 66.5 (C-1), 103.4 (C-2), 79.3 (C-3), 74.1 (C-4), 81.2 (C-5), 65.9 (C-6), 92.9 (C-1'), 72.9 (C-2'), 74.9 (C-3'), 72.2 (C-4'), 73.9 (C-5'), 62.7 (C-6'), 127.1 (C-1''), 111.7 (C-2''), 149.2 (C-3''), 150.6 (C-4''), 116.8 (C-5''), 124.5 (C-6''), 148.1 (C- α''), 114.3 (C- β''), 168.5 (C- γ''), 56.4 (OCH₃), 127.1 (C-1'''), 131.3 (C-2'''), 116.8 (C-3'''), 161.4 (C-4'''), 116.8 (C-5'''), 131.3 (C-6'''), 147.2 (C- α'''), 114.7 (C- β'''), 168.5 (C- γ'''), 127.6 (C-1'''), 111.5 (C-2'''), 149.2 (C-3'''), 150.6 (C-4'''), 116.8 (C-5'''), 124.5 (C-6'''), 147.2 (C- α''''), 114.7 (C- β''''), 169.3 (C- γ''''), 56.4 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为 smilaside J。

化合物 **5**: 无色粉末 (甲醇), FAB-MS m/z : 987 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{50}H_{50}O_{21}$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD- d_4) δ : fructose: 4.32 (2H, m, H-1), 5.64 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-3), 4.72 (1H, m, H-4), 4.20 (1H, m, H-5), 4.58 (2H, m, H-6); glucose: 5.56 (1H, d, $J=3.8$ Hz, H-1'), 3.47 (1H, dd, $J=9.8, 3.8$ Hz, H-2'), 3.65 (1H, dd, $J=9.3, 9.0$ Hz, H-3'), 3.30 (2H, m, H-4', 5'), 4.72 (1H, m, H-6'a), 4.20 (1H, m, H-6'b); feruloyl moiety: 7.18 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2''), 6.76 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5''), 7.00 (1H, dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, H-6''), 7.61 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7''), 6.48 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8''), 3.86 (3H, s, OCH₃), 7.15 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'''),

6.75 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'''), 7.04 (1H, dd, $J = 8.4$, 2.0 Hz, H-6'''), 7.65 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'''), 6.38 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'''); *trans-p*-coumaroyl moieties: 7.47 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2''', 6'''), 6.78 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3''', 5'''), 7.70 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'''), 6.44 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'''), 7.33 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2''', 6'''), 6.76 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3''', 5'''), 7.58 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'''), 6.26 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD- d_4) δ : fructose: 66.3 (C-1), 103.4 (C-2), 79.1 (C-3), 74.0 (C-4), 81.0 (C-5), 65.5 (C-6); glucose: 92.9 (C-1'), 72.9 (C-2'), 74.9 (C-3'), 72.3 (C-4'), 72.4 (C-5'), 65.7 (C-6'); feruloyl moiety: 127.7 (C-1''), 111.3 (C-2''), 149.3 (C-3''), 150.6 (C-4''), 116.4 (C-5''), 124.5 (C-6''), 147.2 (C-7''), 115.3 (C-8''), 169.3 (C-9''), 127.6 (C-1'''), 111.6 (C-2'''), 149.3 (C-3'''), 150.6 (C-4'''), 116.4 (C-5'''), 124.5 (C-6'''), 147.4 (C-7'''), 115.0 (C-8'''), 168.5 (C-9'''), 56.4 (OCH₃); *trans-p*-coumaroyl moieties: 127.1 (C-1'''), 131.3 (C-2''', 6'''), 116.8 (C-3''', 5'''), 161.5 (C-4'''), 147.9 (C-7'''), 114.3 (C-8'''), 168.5 (C-9'''), 127.1 (C-1'''), 131.2 (C-2''', 6'''), 116.8 (C-3''', 5'''), 161.3 (C-4'''), 146.9 (C-7'''), 114.8 (C-8'''), 168.9 (C-9'''). 以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 5 为 lapathoside A。

化合物 6: 无色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 979 [M+Na]⁺, 分子式为 C₄₉H₄₈O₂₀。 ^1H -NMR (600 MHz, MeOD- d_4) δ : fructose: 4.23 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1a), 4.34 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1b), 5.64 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3), 4.58 (1H, m, H-4), 4.23 (1H, m, H-5), 4.51~4.58 (2H, m, H-6); glucose: 5.72 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.71 (1H, m, H-2'), 3.84 (1H, m, H-3'), 3.46 (1H, m, H-4'), 4.34 (1H, m, H-5'), 4.56 (1H, m, H-6'a), 4.72 (1H, m, H-6'b); feruloyl moiety: 7.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 7.05 (1H, dd, $J = 8.0$, 2.0 Hz, H-6''), 7.67 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7''), 6.47 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8''), 3.84 (3H, s, OCH₃); 3-*trans-p*-coumaroyl moieties: 7.33~7.45 (2H, m, H-2''', 6'''), 6.74~6.80 (2H, m, H-3''', 5'''), 7.61~7.73 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'''), 6.26~6.50 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD- d_4) δ : fructose: 66.3 (C-1), 103.4 (C-2), 79.1 (C-3), 74.0 (C-4), 81.0 (C-5), 65.5 (C-6); glucose: 92.9 (C-1'), 72.9 (C-2'), 74.9 (C-3'), 72.3 (C-4'), 72.4 (C-5'), 65.8 (C-6'); feruloyl

moiety: 127.7 (C-1''), 111.5 (C-2''), 149.4 (C-3''), 150.7 (C-4''), 116.3 (C-5''), 124.6 (C-6''), 146.9 (C-7''), 115.3 (C-8''), 169.3 (C-9''), 56.4 (OCH₃); 3-*trans-p*-coumaroyl moieties: 127.1×3 (C-1'''), 131.2×2, 131.3×2, 131.6×2 (C-2''', 6'''), 116.8×6 (C-3''', 5'''), 161.4, 161.5, 161.7 (C-4'''), 147.2×2, 147.9 (C-7'''), 114.3, 114.7, 114.8 (C-8'''), 168.5×2, 168.9 (C-9'''). 以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 6 为 vanicoside B。

化合物 7: 无色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 833 [M+Na]⁺, 分子式为 C₄₂H₅₀O₁₆。 ^1H -NMR (400 MHz, MeOD- d_4) δ : 6.98 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2', 2''), 6.86 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'', 5'''), 6.75 (2H, dd, $J = 8.0$, 2.0 Hz, H-6'', 6'''), 6.64 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 5.00 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7'', 7'''), 4.78 (2H, brs, H-7, 7'), 4.36 (2H, m, H-9a, 9'a), 4.12 (2H, m, H-8'', 8'''), 3.97 (2H, dd, $J = 7.6$, 2.2 Hz, H-9b, 9'b), 3.92, 3.91, 3.90 (18H, s, 3, 5, 3', 5', 3'', 3'''-OCH₃), 3.86 (2H, m, H-9''a, 9'''a), 3.51 (2H, dd, $J = 10.0$, 2.0 Hz, H-9''b, 9'''b), 3.14 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, MeOD- d_4) δ : 154.5 (C-3, 5, 3', 5'), 148.6 (C-3'', 3'''), 146.9 (C-4'', 4'''), 138.9 (C-4, 4'), 136.1 (C-1, 1'), 133.8 (C-1'', 1'''), 120.7 (C-6'', C-6'''), 115.6 (C-5'', 5'''), 111.4 (C-2'', 2'''), 104.3 (C-2, 6, 2', 6'), 87.3 (C-8'', 8'''), 86.4 (C-7, 7'), 74.1 (C-7'', 7'''), 73.1 (C-9, 9'), 61.7 (C-9'', 9'''), 56.7, 56.3 (3, 5, 3', 5', 3'', 3'''-OCH₃), 55.7 (C-8, 8')。 以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 7 为 hedyotisol A。

化合物 8: 无色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 289 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₅H₁₄O₆。 ^1H -NMR (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 4.17 (1H, brs, H-2), 3.30 (1H, brs, H-3), 2.86 (1H, dd, $J = 5.4$, 16.1 Hz, H-4), 2.53 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-4), 5.86 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.93 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.83 (1H, s, H-2'), 6.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 82.7 (C-2), 68.7 (C-3), 28.4 (C-4), 157.7 (C-5), 96.3 (C-6), 157.5 (C-7), 95.5 (C-8), 156.8 (C-8a), 100.8 (C-4a), 132.1 (C-1'), 115.2 (C-2'), 146.1 (C-3'), 146.1 (C-4'), 115.2 (C-5'), 120.0 (C-6')。 以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 8 为表儿茶酚。

化合物 9: 红色粉末 (甲醇), FAB-MS m/z : 289 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₅H₁₂O₆。 ^1H -NMR (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 2.68 (2H, dd, $J = 17.2$, 3.2 Hz, H-3), 5.32 (1H, dd, $J = 12.9$, 2.8 Hz, H-2), 5.90 (1H, s, H-8), 6.80

(2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 7.30 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 12.01 (1H, s, 5-OH), 10.35 (1H, brs, 7-OH), 8.20 (1H, brs, 6-OH), 9.50 (1H, brs, 4'-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 44.0 (C-3), 80.5 (C-2), 96.2 (C-8), 103.3 (C-10), 116.3 (C-3'), 116.3 (C-5'), 129.0 (C-2', 6'), 131.1 (C-1'), 128.1 (C-6), 164.9 (C-5), 168.5 (C-4'), 159.0 (C-7), 165.4 (C-9), 197.7 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为红花素。

化合物 **10**: 无色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 287 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 12.94 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 9.94 (1H, s, 4'-OH), 9.40 (1H, s, 3'-OH), 7.42 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.53 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 183.9 (C-4), 166.4 (C-7), 166.1 (C-2), 163.2 (C-5), 159.4 (C-9), 151.0 (C-4'), 147.1 (C-3'), 123.7 (C-6'), 120.3 (C-1'), 116.8 (C-5'), 114.1 (C-2'), 105.3 (C-10), 103.9 (C-3), 100.1 (C-6), 95.0 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为木犀草素。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 303 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 7.73 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.64 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 177.3 (C-4), 165.6 (C-7), 162.5 (C-5), 158.2 (C-9), 148.8 (C-2), 148.0 (C-4'), 146.2 (C-3'), 137.2 (C-3), 124.1 (C-1'), 121.6 (C-6'), 116.2 (C-5'), 116.0 (C-2'), 104.5 (C-10), 99.2 (C-6), 94.4 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素。

化合物 **12**: 黄色粉末 (甲醇), FAB-MS m/z : 465 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 7.84 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, $J = 2.2, 8.5$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.16 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-1''), 3.31~3.51 (4H, m, H-2''~5''), 3.72 (1H, dd, $J = 12.4, 2.4$ Hz, H-6a''), 3.60 (1H, dd, $J = 12.1, 2.4$ Hz, H-6b''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 179.5 (C-4), 166.4 (C-7), 163.0 (C-5), 158.2 (C-2), 158.6 (C-9), 149.9 (C-4'), 145.8 (C-3'), 135.8 (C-3), 122.9 (C-1'), 122.8 (C-6'),

117.8 (C-5'), 116.1 (C-2'), 105.6 (C-10), 105.4 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.8 (C-8), 77.2 (C-3''), 75.7 (C-5''), 75.1 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.0 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为异槲皮苷。

化合物 **13**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 433 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 7.59 (1H, dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.14 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.65 (1H, dd, $J = 11.0, 9.0$ Hz, H-4''), 3.43 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5''), 3.10 (1H, dd, $J = 11.0, 9.0$ Hz, H-2''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 179.5 (C-4), 166.4 (C-7), 163.1 (C-5), 158.7 (C-2), 158.5 (C-9), 150 (C-4'), 146.0 (C-3'), 135.6 (C-3), 123.0 (C-6'), 122.9 (C-1'), 117.4 (C-2'), 116.8 (C-5'), 105.6 (C-10), 104.6 (C-1''), 105.0 (C-6), 94.8 (C-8), 74.1 (C-4''), 72.9 (C-2''), 69.1 (C-3''), 67.0 (C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为槲皮素-3- O - β -D-木糖苷。

化合物 **14**: 浅黄色粉末 (甲醇), FAB-MS m/z : 407 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_9$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 7.68 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-8), 7.43 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-7), 6.75 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.62 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-4), 6.26 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-6), 4.50 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 3.81 (2H, m, H-6''), 3.5 (1H, m, H-4''), 3.4 (1H, m, H-2''), 3.3 (1H, m, H-5''), 3.2 (1H, m, H-3''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 158.2 (C-4'), 155.9 (C-5), 151.9 (C-3), 137.9 (C-2), 133.7 (C-1'), 130.8 (C-8), 130.0 (C-7), 129.2 (C-2', 6'), 121.6 (C-1), 116.4 (C-3', 5'), 108.1 (C-4), 103.6 (C-1''), 102.7 (C-6), 78.1 (C-5''), 77.8 (C-3''), 75.4 (C-2''), 70.8 (C-4''), 62.0 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[20-21], 故鉴定化合物 **14** 为 2,3,5,4'-tetrahydroxystilbene-2- O - β -D-glucopyranoside。

化合物 **15**: 黄色晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 259 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 6.60 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7), 6.59 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5), 6.23 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2), 6.11 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-4), 2.78 (3H, s, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 183.5 (C-9), 166.2 (C-3), 164.9 (C-4a), 164.2 (C-6), 160.8 (C-5a), 158.6 (C-1), 144.7 (C-8), 117.1 (C-7), 112.6 (C-8a), 103.3 (C-9a),

101.6 (C-5), 98.8 (C-4), 94.2 (C-2), 23.6 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **15** 为 1,3,6-trihydroxy-8-methylxanthone。

化合物 **16**: 黄色针晶 (DMSO), ESI-MS m/z : 269 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.09 (1H, s, H-8), 12.03 (1H, s, H-1), 7.55 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-7), 7.44 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-4), 7.12 (1H, d, $J=1.3$ Hz, H-2), 7.04 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-5), 2.41 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 189.6 (C-9), 181.2 (C-10), 165.5 (C-6), 164.4 (C-8), 161.4 (C-1), 148.2 (C-3), 135.0 (C-10a), 132.7 (C-4a), 124.1 (C-2), 120.4 (C-4), 113.3 (C-9a), 118.8 (C-8a), 108.8 (C-5), 107.9 (C-7), 21.52 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **16** 为大黄素。

化合物 **17**: 黄色粉末 (DMSO), ESI-MS m/z : 431 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{10}$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.18 (1H, s, H-1), 7.46 (1H, brs, H-4), 7.28 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-5), 7.16 (1H, brs, H-2), 7.00 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-7), 5.06 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 2.40 (3H, s, H-11), 3.17~3.75 (6H, m, H-2'~6'), 5.06 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 186.4 (C-9), 182.2 (C-10), 164.3 (C-6), 161.7 (C-1), 161.1 (C-8), 146.9 (C-3), 136.5 (C-10a), 132.1 (C-4a), 124.2 (C-2), 119.3 (C-4), 114.5 (C-9a), 113.05 (C-8a), 108.4 (C-5, 7), 100.8 (C-1'), 77.3 (C-5'), 76.4 (C-3'), 73.3 (C-2'), 69.5 (C-4'), 60.6 (C-6'), 21.4 (C-11)。以上数据及与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **17** 为大黄素-8- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **18**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 847 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{43}H_{44}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 6.97 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-7), 6.81 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-7'), 6.62 (1H, s, H-2), 6.54 (1H, s, H-2'), 6.25 (1H, brs, H-4'), 6.20 (2H, brs, H-5, 5'), 6.01 (1H, brs, H-4), 4.72 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1'''), 4.67 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 4.41 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-10), 4.32 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-10'), 4.00 (1H, dd, $J=1.8, 12.6$ Hz, H-6''), 3.96 (1H, dd, $J=1.8, 12.0$ Hz, H-6'''), 3.80 (3H, s, 6'-OCH₃), 3.79 (1H, dd, $J=5.4, 12.6$ Hz, H-6''), 3.77 (1H, dd, $J=6.0, 12.0$ Hz, H-6'''), 3.57 (1H, m, H-2'''), 3.55 (2H, m, H-5'', 5'''), 3.49 (1H, m, H-2''), 3.46 (2H, m, H-3'', 3'''), 3.45 (2H, m, H-4'', 4'''), 2.29 (3H, s, 3-CH₃), 2.19 (3H, s, 3'-CH₃); ^{13}C -NMR

(150 MHz, MeOD- d_4) δ : 188.6 (C-9), 188.3 (C-9'), 165.3 (C-6), 165.2 (C-6'), 162.9 (C-1'), 162.2 (C-1), 162.1 (C-8), 162.0 (C-8'), 147.0 (C-3'), 146.9 (C-3), 146.5 (C-5a'), 145.5 (C-5a), 141.7 (C-4a'), 140.1 (C-4a), 121.8 (C-4), 121.6 (C-4'), 118.1 (C-1a), 117.7 (C-2'), 117.6 (C-8a), 117.5 (C-2), 117.4 (C-1a'), 116.1 (C-8a'), 112.7 (C-5'), 110.9 (C-5), 107.8 (C-7), 106.2 (C-7'), 106.1 (C-1''), 104.5 (C-1'''), 78.7 (C-3'''), 78.6 (C-3''), 77.5 (C-5'', 5'''), 75.0 (C-2''), 74.5 (C-2'''), 71.3 (C-4'', 4'''), 62.8 (C-6''), 62.6 (C-6'''), 57.6 (C-10), 57.5 (C-10'), 56.4 (6'-OCH₃), 21.9 (3'-CH₃), 22.0 (3-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **18** 为 polygonumnlide B2。

化合物 **19**: 无色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 246 $[M+glc]^+$, 分子式为 $C_{20}H_{24}O_9$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 2.55 (3H, s, H-12), 2.29 (3H, s, H-13), 3.50~3.99 (6H, m, H-2'~6'), 3.87 (3H, s, OCH₃), 5.20 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H-1'), 6.83 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-5), 7.01 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-7), 7.03 (1H, s, H-4); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 208.2 (C-11), 160.4 (C-6), 157.2 (C-8), 153.8 (C-1), 139.2 (C-3), 135.5 (C-10), 124.0 (C-2), 120.3 (C-4), 110.3 (C-9), 104.4 (C-7), 104.3 (C-5), 102.5 (C-1'), 78.8 (C-5'), 78.1 (C-3'), 75.0 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.4 (C-6'), 56 (OCH₃), 32.6 (C-12), 20.2 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **19** 为决明酮 8- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **20**: 无色油状 (甲醇), ESI-MS m/z : 293 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{16}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 6.66 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 6.47 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-4), 6.22 (1H, d, $J=2.7$ Hz, H-6'), 4.08 (1H, d, $J=5.8, 2.6$ Hz, H-5'), 3.85 (3H, s, OCH₃), 3.79 (1H, m, H-4'), 2.42 (1H, dd, $J=14.4, 3.8$ Hz, H-3' β), 2.00 (1H, dd, $J=14.4, 8.9$ Hz, H-3' α), 1.51 (3H, s, CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 170.4 (C-7), 168.0 (C-5), 165.3 (C-3), 140.8 (C-1), 134.8 (C-1'), 131.4 (C-6'), 103.8 (C-4), 101.8 (C-2), 101.6 (C-3'), 82.5 (C-2'), 72.3 (C-5'), 70.7 (C-4'), 56.4 (OCH₃), 40.8 (C-3' α), 28.0 (CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[27-28], 故鉴定化合物 **20** 为 altenuene。

化合物 **21**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 293 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{16}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 6.50 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 6.49 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-4), 4.23 (1H, dd, $J=8.0, 2.3$ Hz, H-5'),

3.88 (3H, s, H-8), 3.79 (1H, dd, $J = 12.4, 8.0$ Hz, H-4'), 6.04 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6'), 2.22 (2H, dd, $J = 12.3, 12.4$ Hz, H-3' α), 2.32 (2H, dd, $J = 12.3, 4.0$ Hz, H-3' β), 1.56 (3H, s, H-7'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 169.7 (C-7), 167.9 (C-5), 165.6 (C-3), 139.1 (C-1'), 134.3 (C-6'), 130.4 (C-1), 103.4 (C-6), 102.1 (C-4), 101.6 (C-2), 83.5 (C-2'), 74.3 (C-5'), 72.1 (C-4'), 56.3 (OCH₃), 44.6 (C-3'), 26.7 (CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[29-30], 故鉴定化合物 **21** 为 isoaltenuene。

化合物 **22**: 白色粉末 (氯仿), ESI-MS m/z : 485 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.87~1.92 (1H, m, H-3a), 1.59~1.64 (1H, m, H-3b), 2.02~2.06 (1H, m, H-4a), 1.68~1.73 (2H, m, H-4b), 1.36 (3H, s, H-1'), 2.09 (3H, s, H-2'), 2.10 (3H, s, H-3'), 1.39 (3H, s, H-4'), 1.55~1.63 (1H, m, H-1''a), 1.67~1.72 (1H, m, H-1''b), 1.40~1.43 (1H, m, H-2''a), 1.23~1.28 (1H, m, H-2''b), 1.05~1.24 (8H, m, H-3'', 5'', 7'', 9''), 1.35~1.40 (1H, m, H-4''), 1.20~1.35 (4H, m, H-6'', 10''), 1.35~1.39 (1H, m, H-8''), 1.11~1.15 (2H, m, H-11''), 1.48~1.54 (1H, m, H-12''), 0.85~0.87 (6H, m, H-13'', 16''), 0.87~0.90 (6H, m, H-14'', 15''), 3.86 (1H, s, -OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 201.8 (C-5), 199.0 (C-8), 147.1 (C-7), 142.1 (C-6), 93.5 (C-4a), 87.2 (C-2), 81.4 (C-8a), 41.5 (C-1''), 39.5 (C-11''), 37.5 (C-7'', 9''), 37.4 (C-3'', 5''), 36.6 (C-3), 32.9 (C-8''), 32.8 (C-4''), 32.2 (C-4), 28.1 (C-12''), 25.9 (C-4'), 24.9 (C-10''), 24.6 (C-6''), 24.4 (C-1'), 22.9 (C-16''), 22.8 (C-13''), 22.5 (C-2''), 19.9 (C-15''), 19.8 (C-14''), 13.6 (C-2'), 13.2 (C-3')。以上数据与文献报道基本一致^[31], 故鉴定化合物 **22** 为 (2*R*,4*aR*,8*aR*)-3,4,4*a*,8*a*-tetrahydro-4*a*-hydroxy-2,6,7,8*a*-tetramethyl-2-(4,8,12-trimethyltri-decyl)-2*H*-chromene-5,8-dione。

化合物 **23**: 白色粉末 (氯仿), ESI-MS m/z : 412 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.72 (1H, s, H-4), 0.71 (3H, s, H-18), 0.80~1.07 (12H, m, H-21, 26, 27, 29), 1.18 (3H, s, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 199.9 (C-3), 171.9 (C-5), 123.9 (C-4), 56.1 (C-14), 56.0 (C-17), 54.0 (C-9), 46.0 (C-24), 42.5 (C-13), 39.8 (C-12), 38.8 (C-10), 36.3 (C-20), 35.8 (C-1, 8), 34.1 (C-22), 34.0 (C-7), 33.1 (C-6), 32.2 (C-2), 29.3 (C-23), 28.4 (C-16), 26.2 (C-25), 24.3 (C-15), 23.2 (C-28), 21.2 (C-11), 19.9 (C-27), 19.2

(C-19), 18.9 (C-21), 17.5 (C-26), 12.1 (C-18, 29)。10%硫酸乙醇溶液, 加热显色为红色斑点, R_f 值与对照一致, 以上数据与文献报道基本一致^[32], 故鉴定化合物 **23** 为 豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **24**: 白色粉末 (氯仿), ESI-MS m/z : 427 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.16 (1H, s, H-4), 2.67 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-7 β), 2.01 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-7 α), 2.53 (1H, m, H-2 β), 2.47 (1H, m, H-2 α), 2.14 (1H, dd, $J = 5.0, 2.8$ Hz, H-1 β), 1.91 (1H, dd, $J = 9.9, 5.7$ Hz, H-1 α), 2.09 (1H, dd, $J = 13.0, 3.4$ Hz, H-12 α), 1.90 (1H, overlapped, H-8 β), 1.88 (1H, overlapped, H-16 α), 1.67 (1H, ddd, $J = 6.9, 6.9, 1.8$ Hz, H-25), 1.63 (1H, m, H-11 α), 1.61 (1H, m, H-15 α), 1.49 (1H, dd, $J = 13.3, 4.2$ Hz, H-11 β), 1.38 (1H, m, H-20 β), 1.36 (1H, overlapped, H-9 α), 1.30 (1H, overlapped, H-16 β), 1.27 (1H, overlapped, H-28 β), 1.25 (1H, overlapped, H-12 β), 1.22 (1H, m, H-28 α), 1.19 (1H, overlapped, H-14 α), 1.17 (1H, overlapped, H-17 α), 1.16 (3H, s, H-19), 1.13 (1H, m, H-15 β), 0.93 (1H, m, H-24), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.84 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, H-29), 0.83 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-27), 0.72 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 202.5 (C-6), 199.7 (C-3), 161.2 (C-5), 125.6 (C-4), 56.7 (C-14), 56.0 (C-17), 51.1 (C-9), 47.0 (C-7), 45.9 (C-24), 42.7 (C-13), 40.0 (C-10), 39.3 (C-12), 36.2 (C-20), 35.7 (C-1), 34.3 (C-8), 34.2 (C-2), 34.0 (C-22), 29.3 (C-25), 28.1 (C-16), 26.2 (C-23), 24.1 (C-15), 23.2 (C-28), 21.0 (C-11), 20.0 (C-27), 19.2 (C-26), 18.9 (C-21), 17.7 (C-19), 12.1 (C-18), 12.0 (C-29)。10%硫酸乙醇溶液, 加热显色为红色斑点, R_f 值与对照一致, 以上数据与文献报道基本一致^[33], 故鉴定化合物 **24** 为 stigmast-4-ene-3,6-dione。

化合物 **25**: 白色粉末 (氯仿), ESI-MS m/z : 414 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.34 (1H, dd, $J = 5.0, 1.4$ Hz, H-6), 3.51 (1H, m, H-3), 0.91 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.86 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-29), 1.02 (6H, s, H-18, 19), 0.83 (6H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26, 27); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 71.9 (C-3), 56.9 (C-14), 56.2 (C-17), 50.3 (C-9), 46.1 (C-24), 43.1 (C-4), 42.2 (C-13), 39.9 (C-12), 37.4 (C-1), 36.3 (C-10, 20), 34.1 (C-22), 32.0 (C-8), 31.8 (C-7), 31.5 (C-2), 29.3 (C-25), 28.4 (C-16), 26.2 (C-23), 24.4 (C-15), 23.2 (C-28), 21.2

(C-11), 19.5 (C-19), 19.2 (C-27), 18.9 (C-21, 26), 12.1 (C-18), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[34], 故鉴定化合物 **25** 为 β -谷甾醇。

化合物 **26**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 445 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{30}H_{52}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, MeOD- d_4) δ : 5.77 (1H, dd, $J = 4.8, 1.8$ Hz, H-6), 3.64 (1H, tt, $J = 11.0, 5.0$ Hz, H-3), 3.35 (3H, s, H-30), 2.34 (1H, ddd, $J = 13.0, 5.0, 1.8$ Hz, H-4 α), 2.30 (1H, ddt, $J = 13.0, 11.0, 1.8$ Hz, H-4 β), 2.91 (1H, brt, $J = 4.8$ Hz, H-7), 1.01 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 1.97 (1H, dt, $J = 12.7, 3.8$ Hz, H-12 β), 0.86 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.85 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-29), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.71 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (150 MHz, MeOD- d_4) δ : 148.0 (C-5), 121.5 (C-6), 75.2 (C-7), 72.2 (C-3), 57.3 (C-17), 56.9 (C-30), 50.4 (C-14), 47.3 (C-24), 44.2 (C-9), 43.2 (C-4), 43.1 (C-13), 40.6 (C-12), 40.1 (C-10), 38.5 (C-8), 37.5 (C-1), 36.1 (C-20), 35.1 (C-22), 32.1 (C-2), 29.4 (C-25), 27.1 (C-16, 23), 25.2 (C-15), 24.2 (C-28), 21.9 (C-11), 20.2 (C-27), 19.4 (C-26), 18.8 (C-19, 21), 12.4 (C-29), 11.9 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[35], 故鉴定化合物 **26** 为 schleichol 2。

化合物 **27**: 白色固体 (氯仿), EI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{30}H_{50}O$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.29 (1H, m, H-12), 3.22 (1H, dd, $J = 10.2, 4.3$ Hz, H-3), 1.18 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-25), 0.87 (6H, s, H-29, 30), 0.85 (3H, s, H-28), 0.81 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 139.8 (C-13), 124.5 (C-12), 78.9 (C-3), 55.1 (C-5), 47.7 (C-9), 47.1 (C-18), 46.6 (C-19), 42.4 (C-14), 40.1 (C-8), 38.8 (C-4), 38.6 (C-1), 37.6 (C-22), 37.0 (C-10), 34.2 (C-21), 33.8 (C-17), 33.2 (C-29), 31.7 (C-20), 32.0 (C-7), 28.9 (C-15), 28.2 (C-28), 27.4 (C-2), 26.6 (C-16), 26.3 (C-23), 26.0 (C-27), 23.5 (C-11), 23.1 (C-30), 18.6 (C-6), 16.7 (C-26), 15.7 (C-25), 15.6 (C-24)。以上数据与文献报道一致^[36], 故鉴定化合物 **27** 为 α -amyrin。

4 化合物体外抗氧化活性筛选

4.1 对 ABTS 自由基的抗氧化抑制作用

参考 Li 等^[37-38]报道的方法, 将化合物配制成 100 $\mu\text{mol/L}$ 的初筛浓度, 分别加入 20 μL 的样品到 96 孔板进行分组, 每组设置 3 个复孔, 随后加入 180 μL 7 mmol/L 的 ABTS 工作液。同时设置 DMSO 为

空白对照组, 水溶性维生素 E 为阳性对照组。反应在室温条件下避光反应 7 min, 反应结束后将 96 孔板放入酶标仪, 测量在 718 nm 处样品的吸光度 (A) 值。并按公式计算抑制率。

$$\text{抑制率} = (A_0 - A_{\text{样品}}) / A_0$$

A_0 为不加样品时的 A 值; $A_{\text{样品}}$ 为加入样品后的 A 值

4.2 对 DPPH 自由基的抗氧化抑制作用

将化合物配制成 100 $\mu\text{mol/L}$ 的初筛浓度, 分别加入 20 μL 的样品到 96 孔板进行分组, 每组设置三个复孔, 随后加入 180 μL 150 $\mu\text{mol/L}$ 的 DPPH 工作液。同时设置 DMSO 为空白对照组, 水溶性维生素 E 为阳性对照组。反应在室温条件下避光反应 30 min, 反应结束后将 96 孔板放入酶标仪, 测定在 517 nm 处样品吸光度 (A) 值。并按公式计算抑制率。

$$\text{抑制率} = (A_0 - A_{\text{样品}}) / A_0$$

A_0 为不加样品时的 A 值; $A_{\text{样品}}$ 为加入样品后的 A 值

本实验以水溶性维生素 E 为阳性对照, 对蓼萸醋酸乙酯提取物中分离得到且含量较大的 18 个化合物 (**1**、**2**、**8**~**11**、**13**、**14**、**16**、**18**~**20** 和 **22**~**27**) 进行 ABTS 和 DPPH 抑制活性筛选。结果显示, 化合物 **1**、**8**、**9**、**11**、**13**、**14**、**18**、**27** 对 ABTS 自由基抑制活性显著, 分别为 87.9%、93.4%、92.3%、91.9%、92.5%、93.5%、80.4% 和 93.5% (阳性药水溶性维生素 E 的抑制率为 93.7%); 化合物 **8** 和 **11** 对 DPPH 自由基抑制率也较高, 分别为 65.2% 和 64.7% (阳性药的抑制率为 56.5%)。其余化合物的抗氧化活性比较弱。另外对抑制率高的化合物进一步复筛, 计算其 IC_{50} 值, 结果如表 1 和 2 所示。

5 讨论

本研究采用多种现代色谱分离技术对蓼萸地下的醋酸乙酯提取物进行系统的化学成分研究, 从中分离得到 27 个化合物, 包括 2 个苯丙素类、1 个没食子酸甲酯类、3 个苯丙素糖苷类、1 个木脂素

表 1 化合物 **1**、**8**、**9**、**11**、**13**、**14**、**18** 和 **27** 的 IC_{50} 值 (ABTS) ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	$IC_{50}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	化合物	$IC_{50}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1	20.52 ± 2.30	14	6.30 ± 0.90
8	7.81 ± 0.50	18	19.73 ± 2.20
9	15.04 ± 0.72	27	7.41 ± 0.70
11	6.50 ± 0.27	维生素 E	26.81 ± 1.02
13	5.50 ± 0.31		

表 2 化合物 8 和 11 的 IC₅₀ 值 (DPPH) ($\bar{x} \pm s, n = 3$)Table 2 IC₅₀ (DPPH) values of compounds 8 and 11 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
8	12.28 $\pm$ 1.1
11	3.50 $\pm$ 1.8
维生素 E	75.70 $\pm$ 2.2

类, 6 个黄酮类、1 个二苯乙烯苷类、1 个杂蒽酮类、3 个蒽醌类、1 个萜苷类、2 个交链孢烯类、1 个生育酚类、4 个甾体类以及 1 个三萜类化学成分。化合物 1、8、9、11、13、14、18 和 27 (100 $\mu\text{mol/L}$) 对 ABTS 自由基的抑制率为 80.4%~93.5%, 同时化合物 8 和 11 (100 $\mu\text{mol/L}$) 对 DPPH 自由基抑制率分别为 65.2%、64.7%, 具有显著的清除 ABTS 和 DPPH 自由基的作用。本研究丰富了人们对篱蓼植物化学物质基础的认识, 所得化合物良好的抗氧化作用为其在抗衰老药物、保健品等方面的应用提供了参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 王卓, 钟凌云, 解杨, 等. 基于“生熟异用”何首乌的研究进展及其质量标志物(Q-Marker)的预测分析 [J]. 中草药, 2022, 53(3): 882-897.
- [2] 赵利琴, 张小平, 张朝凤. 木藤蓼化学成分分离鉴定 [J]. 食品科学, 2012, 33(7): 1-5.
- [3] 陈靖, 张朝凤, 张勉. 卷茎蓼地上部分化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(23): 3165-3167.
- [4] 余亮, 刘艺, 潘俊, 等. 齿叶蓼的化学成分研究 [J]. 中药材, 2021, 44(9): 2110-2113.
- [5] 武智聪, 葛李薇, 张朝凤, 等. 篱蓼地上部分的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(13): 1776-1778.
- [6] Chiang Y M, Liu H K, Lo J M, *et al.* Cytotoxic constituents of the leaves of *Calocedrus formosana* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2003, 50(1): 161-166.
- [7] 程子洋, 柯仲成, 张愉快, 等. 木槿的化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2021, 29(3): 331-338.
- [8] 李晶晶, 曾东强. 牛耳枫叶甲醇粗提物的生物活性及化学成分研究 [J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2013, 38(3): 559-568.
- [9] Fecka I, Cisowski W. Tannins and flavonoids from the *Erodium cicutarium* herb [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 2005, 60(5): 555-560.
- [10] Zhang L J, Liao C C, Huang H C, *et al.* Antioxidant phenylpropanoid glycosides from *Smilax bracteata* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(6): 1398-1404.
- [11] Takasaki M, Kuroki S, Kozuka M, *et al.* New phenylpropanoid esters of sucrose from *Polygonum lapathifolium* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(10): 1305-1308.
- [12] Kiem P V, Nhiem N X, Cuong N X, *et al.* New phenylpropanoid esters of sucrose from *Polygonum hydropiper* and their antioxidant activity [J]. *Arch Pharm Res*, 2008, 31(11): 1477-1482.
- [13] Cutillo F, D'Abrascia B, DellaGreca M, *et al.* Lignans and neolignans from *Brassica fruticulosa*: Effects on seed germination and plant growth [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(21): 6165-6172.
- [14] Masika P J, Sultana N, Afolayan A J. Antibacterial activity of two flavonoids isolated from *Schotia latifolia* [J]. *Pharm Biol*, 2004, 42(2): 105-108.
- [15] Miyake Y, Minato K, Fukumoto S, *et al.* New potent antioxidative hydroxyflavanones produced with *Aspergillus saitoi* from flavanone glycoside in *Citrus* fruit [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2003, 67(7): 1443-1450.
- [16] Jung M J, Kang S S, Jung H A, *et al.* Isolation of flavonoids and a cerebroside from the stem bark of *Albizia julibrissin* [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(6): 593-599.
- [17] Chu H W, *et al.* Regioselective hydroxylation of 2-hydroxychalcones by dimethyldioxirane towards polymethoxylated flavonoids [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60(11): 2647-2655.
- [18] 刘艳, 荣晓惠, 谭金燕, 等. 洋金花叶中黄酮类和生物碱类化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(14): 4141-4152.
- [19] 赵建波, 卢向红, 徐向东, 等. 乌药叶化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2012, 47(21): 1702-1705.
- [20] Nonaka G I. Stilbene glycoside gallates and proanthocyanidins from *Polygonum multiflorum* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(2): 429-432.
- [21] Kwon B M, Kim S H, Baek N I, *et al.* Farnesyl protein transferase inhibitory components of *Polygonum multiflorum* [J]. *Arch Pharm Res*, 2009, 32(4): 495-499.
- [22] Chang H S, Lin C H, Chen Y S, *et al.* Secondary metabolites of the endophytic fungus *Lachnum abnorme* from *Ardisia cornudentata* [J]. *Int J Mol Sci*, 2016, 17(9): 1512.
- [23] Luyen L H, Quan P M, Hung N P. Protein tyrosine phosphatase 1B inhibitory activities of compounds isolated from *Polygonum cuspidatum* [J]. *Vietnam J Chem*, 2019, 57(4): 496-499.
- [24] Zhang X F, Thuong P T, Jin W Y, *et al.* Antioxidant activity of anthraquinones and flavonoids from flower of *Reynoutria sachalinensis* [J]. *Arch Pharm Res*, 2005, 28(1): 22-27.

- [25] Yang J B, Yan Z, Ren J, *et al.* Polygonumnolides A1-B3, minor dianthrone derivatives from the roots of *Polygonum multiflorum* Thunb [J]. *Arch Pharm Res*, 2018, 41(6): 617-624.
- [26] Kim H K, Choi Y H, Choi J S, *et al.* A new stilbene glucoside gallate from the roots of *Polygonum multiflorum* [J]. *Arch Pharm Res*, 2008, 31(10): 1225-1229.
- [27] 王举涛, 马宗慧, 王国凯, 等. 毫芍内生真菌 *Alternaria alternata* 次生代谢产物的研究 [J]. *中草药*, 2019, 50(5): 1061-1065.
- [28] Altemöller M, Podlech J, Fenske D. Total synthesis of altenuene and isoaltenuene [J]. *Eur J Org Chem*, 2006, 2006(7): 1678-1684.
- [29] Visconti A, Bottalico A, Solfrizzo M, *et al.* Isolation and structure elucidation of isoaltenuene, a new metabolite of *Alternaria alternata* [J]. *Mycotoxin Res*, 1989, 5(2): 69-76.
- [30] Aly A H, Edrada-Ebel R, Indriani I D, *et al.* Cytotoxic metabolites from the fungal endophyte *Alternaria* sp. and their subsequent detection in its host plant *Polygonum senegalense* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(6): 972-980.
- [31] Tan Q G, Cai X H, Du Z Z, *et al.* Three terpenoids and a tocopherol-related compound from *Ricinus communis* [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2009, 92(12): 2762-2768.
- [32] Prachayasittikul S, Suphamong S, Worachartcheewan A, *et al.* Bioactive metabolites from *Spilanthes acmella* Murr [J]. *Molecules*, 2009, 14(2): 850-867.
- [33] Wei K, Li W, Koike K, *et al.* Complete ¹H and ¹³C NMR assignments of two phytosterols from roots of *Piper nigrum* [J]. *Magn Reson Chem*, 2004, 42(3): 355-359.
- [34] Chang Y C, Chang F R, Wu Y C. The constituents of *Lindera glauca* [J]. *Jnl Chin Chemical Soc*, 2000, 47(2): 373-380.
- [35] Pettit G R, Numata A, Cragg G M, *et al.* Isolation and structures of schleicherastatins 1—7 and schleicheols 1 and 2 from the teak forest medicinal tree *Schleichera oleosa* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(1): 72-78.
- [36] Saeed M A, Sabir A W. Irritant potential of some constituents from the seeds of *Caesalpinia bonducella* (L.) Fleming [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2003, 5(1): 35-41.
- [37] Li X C. Comparative study of 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical (DPPH·) scavenging capacity of the antioxidant xanthones family [J]. *Chem Select*, 2018, 3(46): 13081-13086.
- [38] Li X, Ouyang X, Cai R, *et al.* 3', 8"-Dimerization enhances the antioxidant capacity of flavonoids: Evidence from acacetin and isoginkgetin. [J] *Molecules*, 2019, 24: 2039.

[责任编辑 王文倩]