

• 化学成分 •

覆盆子的化学成分及抗氧化活性研究

王 静, 汪旻玥[#], 李医明, 吴迎春*, 陈凯先*

上海中医药大学中药学院, 上海 201203

摘要: **目的** 研究覆盆子 *Rubi Fructus* 的化学成分及抗氧化活性。**方法** 采用大孔吸附树脂、正向硅胶柱、ODS 柱、Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱、半制备 HPLC 等色谱方法进行分离纯化, 并运用 ESI-MS、NMR 等现代谱学技术进行化合物结构鉴定。通过 DPPH 自由基的清除能力对单体化合物进行体外抗氧化活性评估。**结果** 从覆盆子 20% 正丁醇部位共分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 (赤式, 赤式)-1-[4-[2-羟基-2-(4-羟基)-1-(羟甲基)乙氧基]-3-甲氧基苯基]-1,2,3-丙三醇 (1)、(+)-儿茶素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷 (2)、短叶苏木酚酸 (3)、(1'*R*,3'*S*,5'*R*,8'*S*,2*Z*,4*E*)-二氢菜豆酸-3'-*O*- β -D-葡萄糖苷 (4)、(-)-儿茶素 (5)、3,4,5-三甲氧基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6)、2,4,6-三羟基苯乙酮-6-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (7)、3,4'-二羟基苯丙酮-3- β -D-葡萄糖苷 (8)、*trans*-vagoside (9)、*cis*-vagoside (10)、dichotomoside E (11)、二氢松柏醇 (12)、2-苯乙基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (13)、二氢对香豆醇- γ -*O*-吡喃葡萄糖苷 (14)、2-羟基柚皮素-5-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (15)、香橙素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (16)。化合物 3、5、16 对 DPPH 自由基的半数清除能力分别为 5.83、1.13、8.46 $\mu\text{mol/L}$ 。**结论** 化合物 1 为新的木脂素类化合物, 命名为覆盆子脂素, 化合物 2、4~16 均为首次从该植物中得到。化合物 3、5、16 清除 DPPH 自由基能力较强, 具有明显的抗氧化活性。

关键词: 覆盆子; 华东覆盆子; 木脂素; 抗氧化活性; 覆盆子脂素; (+)-儿茶素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷; 短叶苏木酚酸; 香橙素-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(2025)09-3025-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.09.001

Chemical constituents of *Rubi Fructus* and their antioxidant activities

WANG Jing, WANG Minyue, LI Yiming, WU Yingchun, CHEN Kaixian

School of Pharmacy, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from Fupenzi (*Rubi Fructus*) and their antioxidant activities. **Methods** Chemical constituents were isolated and purified by chromatographic methods such as microporous adsorption resin, positive silica gel, ODS, Sephadex LH-20 and semi-preparative HPLC. The structures were identified by modern spectrum technology such as ESI-MS, NMR. The antioxidant activity of monomer compounds was evaluated *in vitro* by the scavenging ability of DPPH radicals. **Results** A total of 16 compounds were isolated from the 20% *n*-butanol extract of *Rubi Fructus* and identified as (erythro,erythro)-1-[4-[2-hydroxy-2-(4-hydroxy)-1-(hydroxymethyl)ethoxy]-3-methoxyphenyl]-1,2,3-propanetriol (1), (+)-catechin-5-*O*- β -D-glucoside (2), brevifolin carboxylic acid (3), (1'*R*,3'*S*,5'*R*,8'*S*,2*Z*,4*E*)-dihydrophaseic acid 3'-*O*- β -D-glucopyranoside (4), (-)-catechin (5), 3,4,5-trimethoxyphenyl- β -D-glucopyranoside (6), 2,4,6-trihydroxyacetophenone-6-*O*- β -D-glucopyranoside (7), 3,4'-dihydroxypropionophenone-3- β -D-glucoside (8), *trans*-vagoside (9), *cis*-vagoside (10), dichotomoside E (11), dihydroconiferyl alcohol (12), 2-phenylethyl- β -D-glucopyranoside (13), dihydro-*p*-coumaryl alcohol γ -*O*-glucopyranoside (14), 2-hydroxynaringin-5-*O*- β -D-glucopyranoside (15), aromadendrin-7-*O*- β -glucopyranoside (16). The antioxidant activities of compounds 3, 5 and 16 were assessed through DPPH radical scavenging assay, with IC₅₀ values determined to be 5.83, 1.13 and 8.46 $\mu\text{mol/L}$, respectively. **Conclusion**

收稿日期: 2025-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81973458); 上海市科委科技创新行动计划 (18401931100)

作者简介: 王 静 (1999—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: yangyang20220506@163.com

#共同第一作者: 汪旻玥 (2004—), 女, 本科生, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: wangminyue@126.com

*通信作者: 陈凯先, 男, 教授, 中国科学院院士。E-mail: kxchen@simm.ac.cn

吴迎春, 男, 副教授。E-mail: wuyingchun2013@163.com

Among them, compound **1** is new lignan compound, named fupenziemin, compounds **2**, **4**—**16** are isolated from this plant for the first time. *In vitro* studies revealed that compounds **3**, **5** and **16** display significant DPPH free radical scavenging capabilities and exhibit remarkable antioxidant activity.

Key words: *Rubi Fructus*; *Rubus chingii* Hu; lignan; antioxidant activity; fupenziemin; (+)-catechin-5-*O*- β -*D*-glucoside; brevifolin carboxylic acid; aromadendrin-7-*O*- β -glucopyranoside

覆盆子 *Rubi Fructus* 为蔷薇科植物华东覆盆子 *Rubus chingii* Hu 的干燥未成熟果实, 未成熟果实(绿果)作为中药覆盆子使用, 而其成熟的果实(红果)作为水果覆盆子使用。2015 年, 覆盆子被列为药食同源品种。中药覆盆子性温, 味酸、甘, 归肝、肾、膀胱经, 具有益肾固精缩尿、养肝明目的作用, 可用于遗精滑精、遗尿尿频、阳痿早泄、目暗昏花^[1]。水果覆盆子营养丰富, 口感酸甜, 且安全性高, 世界粮农组织将其推荐为世界第 3 代水果。2018 年入选新“浙八味”培育品种, 它的果实、叶芽、种子和果渣在药品、食品、保健品和化妆品领域应用广泛^[2]。近年来关于中药覆盆子化学成分的研究报道比较多, 已经从覆盆子果实、叶片中得到了酚类、黄酮类、萜类、有机酸类、生物碱类、苯丙素类和香豆素类化合物, 其具有抗氧化、抗骨质疏松、抗衰老、抗诱变、抗斑点、抗菌抗炎、调节免疫和肝保护作用^[3]。本课题对中药覆盆子开展了深入地化学成分研究, 从 20% 正丁醇部位中分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为 1 个木脂素类化合物: (赤式, 赤式)-1-[4-[2-羟基-2-(4-羟基)-1-(羟甲基)乙氧基]-3-甲氧基苯基]-1,2,3-丙三醇 [(*erythro, erythro*)-1-[4-[2-hydroxy-2-(4-hydroxy)-1-(hydroxymethyl)ethoxy]-3-methoxyphenyl]-1,2,3-propanetriol, **1**]; 4 个黄酮类化合物: (+)-儿茶素-5-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 [(+)-catechin-5-*O*- β -*D*-glucoside, **2**]、(-)-儿茶素[(-)-catechin, **5**]、2-羟基柚皮素-5-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (2-hydroxynaringin-5-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **15**)、香橙素-7-*O*- β -吡喃葡萄糖苷 (aromadendrin-7-*O*- β -glucopyranoside, **16**); 3 个酚酸类化合物: 短叶苏木酚酸 (brevifolin carboxylic acid, **3**)、3,4,5-三甲氧基苯基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (3,4,5-trimethoxyphenyl- β -*D*-glucopyranoside, **6**)、2,4,6-三羟基苯乙酮-6-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (2,4,6-trihydroxy-acetophenone-6-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **7**); 4 个苯丙素类化合物: 3,4'-二羟基苯丙酮-3- β -*D*-葡萄糖苷 (3,4'-dihydroxy-propiofenone-3- β -*D*-glucoside, **8**)、dichotomoside E (**11**)、二氢松柏醇 (dihydroconiferyl alcohol, **12**)、

二氢对香豆醇- γ -*O*-吡喃葡萄糖苷 (dihydro-*p*-coumaryl alcohol γ -*O*-glucopyranoside, **14**); 3 个苯乙醇/乙烯类化合物: *trans*-vagoside (**9**)、*cis*-vagoside (**10**)、2-苯乙基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (2-phenylethyl- β -*D*-glucopyranoside, **13**); 1 个倍半萜类化合物: (1'*R*,3'*S*,5'*R*,8'*S*,2*Z*,4*E*)-二氢莱豆酸-3'-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 [(1'*R*,3'*S*,5'*R*,8'*S*,2*Z*,4*E*)-dihydrophaseic acid 3'-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **4**]。结构见图 1。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为覆盆子脂素, 化合物 **2**、**4**~**16** 均为首次从该植物中得到。覆盆子中的多酚类和黄酮类化合物被认为是其抗氧化活性的主要物质, 且其含量和组成随果实成熟阶段显著变化^[4-5]。为了进一步研究覆盆子中化合物的抗氧化活性, 开发具有抗氧化功能的食品和药物, 本实验对分离得到的 16 个单体化合物的进行体外抗氧化活性评估。结果显示, 酚酸类化合物和黄酮类化合物对 DPPH 自由基清除能力有良好的活性, 其中化合物 **3**、**5**、**16** 的抗氧化能力比较显著。

1 仪器与材料

Bruker Avance 600 核磁共振仪、Bruker Avance 400 核磁共振仪 (德国布鲁克公司); Q-TOF-Ultima 质谱仪 (Milford, MA, 美国); BT 125D 型分析天平 (德国塞多利斯有限公司); BSZ-100 自动部分收集器 (上海沪西分析仪器厂有限公司); 1260 Infinity 分析型高效液相色谱仪; 1260 Infinity II 半制备液相色谱仪 (美国安捷伦科技有限公司); ZORBAX SB-C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μ m); ZORBAX SB-C₁₈ (250 mm×9.4 mm, 5 μ m); Sephadex LH-20 凝胶 (Pharmacia 公司); 硅胶 G (100~200、200~300、300~400 目, 上海泰坦科技股份有限公司); MCI gel CHP-20P (日本 Mitsubishi 公司); ODS-AQ-HG (50 μ m) 反相硅胶 (日本 YMC 公司); HSGF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板、厚制备板 (烟台江友硅胶开发有限公司); 石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、甲醇、乙醇、正丁醇、醋酸 (国药集团化学试剂有限公司, AR); 乙腈、甲醇 (阿达玛斯试剂有限公司, HPLC 纯);

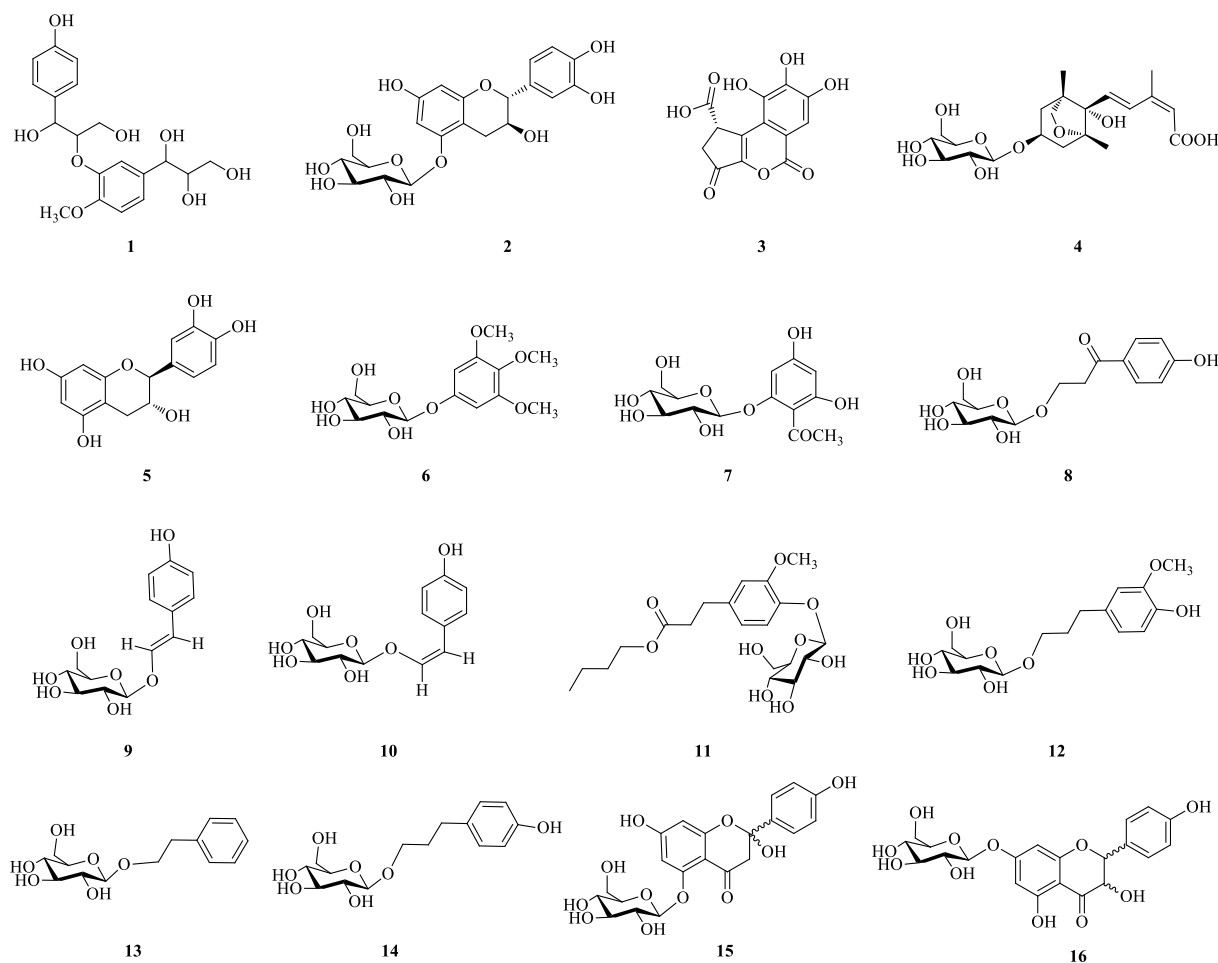


图 1 化合物 1~16 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1–16

纯净水（杭州娃哈哈集团有限公司）。

覆盆子药材于 2020 年 9 月采购于宣城广德县，由上海中医药大学生药教研室倪梁红教授鉴定为蔷薇科悬钩子属植物华东覆盆子 *R. chingii* Hu 的干燥果实，标本（FPZ20200901）保存于上海中医药大学中药学院中药化学教研室。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥的覆盆子果实（50 kg）用 80%乙醇加热回流提取 2 次，每次 2 h，合并提取液，减压浓缩得浸膏 11.9 kg。将浸膏分散在适量水中，依次用石油醚、二氯甲烷及正丁醇萃取，浓缩得到石油醚部位、二氯甲烷部位、正丁醇部位和萃取后水层部位。正丁醇部位（1 300 g）采用 D-101 型大孔吸附树脂初步分离，依次以水及 20%、40%、60%、80%、95%乙醇进行梯度洗脱，按不同体积分数乙醇洗脱部位浓缩合并得到 6 个组分 Fr. B.1~B.6。Fr. B.2（221 g）

经 ODS 反相柱色谱，以甲醇-水（5：95→50：50）梯度洗脱，得到 15 个组分 Fr. B.2.1~B.2.15。Fr. B.2.4 经正相硅胶柱色谱，以二氯甲烷-甲醇（40：1→1：1）梯度洗脱，共得到 18 个组分 Fr. B.2.4.1~B.2.4.18。Fr. B.2.4.16 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱，以甲醇-水（70：30）等度洗脱，得到 7 个组分 Fr. B.2.4.16.1~B.2.4.16.7。Fr. B.2.4.16.3 经过半制备液相色谱[乙腈-水（5：95→95：5）]得到化合物 1（2.0 mg）。Fr. B.2.4.16.6 经半制备液相色谱，以乙腈-水（6：94）等度洗脱得到化合物 2（3.8 mg）。Fr. B.2.4.16.7 经过结晶得到化合物 3（3.8 mg）。Fr. B.2.4.16.1 经硅胶柱色谱，以醋酸乙酯-甲醇（15：1→1：1）梯度洗脱和半制备液相色谱[乙腈-0.1%甲酸水（10：90）]等度洗脱得到化合物 4（18.9 mg）。Fr. B.2.4.7~B.2.4.9 合并后经 ODS 反相柱色谱，以甲醇-水（5：95→40：60）梯度洗脱，得到 16 个组分 Fr. B.2.4.7.1~B.2.4.7.16。Fr. B.2.4.7.8~B.2.4.7.10

合并后经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(20:1→1:1)梯度洗脱和半制备液相色谱,以乙腈-水(10:90)等度洗脱得到化合物 **5** (6.8 mg)。Fr. B.2.4.7.8.5~B.2.4.7.8.6 合并以后经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,以甲醇-水(20:80)等度洗脱得到化合物 **6** (7.8 mg)。Fr. B.2.4.7.8.7~B.2.4.7.8.8 合并以后经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,以甲醇-水(20:80)等度洗脱,得到 7 个组分 Fr. B.2.4.7.8.7.1~B.2.4.7.8.7.7,其中 Fr. B.2.4.7.8.7.7 为化合物 **7** (13.1 mg)。Fr. B.2.4.7.8.7.4 和 Fr. B.2.4.7.8.7.5 通过半制备液相色谱,以乙腈-水(10:90)等度洗脱,分别得到化合物 **8** (29.3 mg)、**9** (1.9 mg) 和 **10** (5.7 mg)。Fr. B.2.5 经正相硅胶柱色谱,以醋酸乙酯-甲醇(100:1→3:1)梯度洗脱,共得到 11 个组分 Fr. B.2.5.1~B.2.5.11。Fr. B.2.5.4 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,以甲醇-水(30:70)等度洗脱得到 9 个组分 Fr. B.2.5.4.1~B.2.5.4.9。Fr. B.2.5.4.1 经过 ODS 柱色谱,以甲醇-水(5:95→35:65)梯度洗脱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,以甲醇-水(30:70)等度洗脱得到化合物 **11** (4.5 mg)。Fr. B.2.5.4.3 经过半制备液相色谱,以乙腈-水(15:85→16.5:83.5)梯度洗脱得到化合物 **12** (6.8 mg) 和 **13** (2.4 mg)。Fr. B.2.5.4.4 经过 ODS 柱色谱,以甲醇-水(5:95→30:70)梯度洗脱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以甲醇-水(30:70)等度洗脱得到化合物 **14** (10.4 mg)。Fr. B.2.5.4.6 和 Fr. B.2.5.4.8 分别为化合物 **15** (63.8 mg) 和 **16** (10.0 mg)。

2.2 抗氧化活性实验

DPPH 实验操作按照文献报道的方法^[6]进行改进,在 96 孔酶标板中加入 50 μ L 不同浓度的样品,再加入 200 μ L 含 0.2 mmol/L 的 DPPH 的甲醇溶液;空白对照组加入 100 μ L 乙醇和 150 μ L 的 DPPH 的甲醇溶液;待测样品空白对照组加入 50 μ L 样品和 200 μ L 不含 DPPH 的乙醇溶液,避光孵育 30 min 后测定 517 nm 下的吸光度(A)值,Vc 为阳性对照组,实验重复 3 次,按公式计算 DPPH 自由基清除率。用 SPSS 软件计算 IC₅₀ 值(清除 50% DPPH 自由基时样品浓度)。

$$\text{自由基清除率} = 1 - (A_{\text{样品}} - A_{\text{待测样品空白对照}}) / A_{\text{空白对照}}$$

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 为棕色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 11.7$ (c 0.1, MeOH)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 210, 230, 280。HR-ESI-MS

m/z : 379.139 1 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (计算值 379.139 8), 结合 ^{13}C -NMR 数据推断其分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_8$, 不饱和度为 8。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) 数据(表 1)显示,有 1 个甲氧基氢信号 δ_{H} 3.88 (3H, s)、5 个苯环氢信号 δ_{H} 7.24 (2H, d, $J = 8.3$ Hz), 7.07 (1H, s), 7.04 (1H, d, $J = 8.2$ Hz), 6.88 (1H, d, $J = 8.2$ Hz), δ_{H} 6.74 (2H, d, $J = 8.3$ Hz)、2 个亚甲基氢信号 δ_{H} 3.70 (1H, dd, $J = 11.9, 3.9$ Hz), 3.44 (1H, m); 3.51 (1H, dt, $J = 11.6, 3.4$ Hz), 3.37 (1H, dd, $J = 11.6, 6.2$ Hz)、4 个次甲基氢信号 δ_{H} 4.87 (1H, overlapped), 4.57 (1H, d, $J = 5.8$ Hz), 4.24 (1H, q, $J = 5.2$ Hz), 3.66 (1H, d, $J = 4.5$ Hz)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) 数据(表 1)显示该化合物有 19 个碳信号,结合 DEPT135 谱表明其包括 1 个甲氧基碳信号、2 个亚甲基碳信号、4 个次甲基碳信号、10 个苯环碳信号,其中 1 组碳信号为 δ_{C} 158.2、133.0、129.3、116.0 (化合物 A 环),另一组碳信号为 δ_{C} 151.6、149.0、138.0、120.6、

表 1 化合物 **1** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (600/150 MHz, CD_3OD)

Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound **1** (600/150 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_{C}	δ_{H}
1	133.0	
2	129.3	7.24 (1H, d, $J = 8.3$ Hz)
3	116.0	6.74 (1H, d, $J = 8.3$ Hz)
4	158.2	
5	116.0	6.74 (1H, d, $J = 8.3$ Hz)
6	129.3	7.24 (1H, d, $J = 8.3$ Hz)
7	74.0	4.87 (1H, overlapped)
8	87.6	4.24 (1H, q, $J = 5.2$ Hz)
9	61.8	3.70 (1H, dd, $J = 11.9, 3.9$ Hz) 3.44 (1H, m)
1'	138.0	
2'	112.3	7.07 (1H, s)
3'	149.0	
4'	151.6	
5'	119.1	7.04 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)
6'	120.6	6.88 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)
7'	75.1	4.57 (1H, d, $J = 5.8$ Hz)
8'	77.4	3.66 (1H, d, $J = 4.5$ Hz)
9'	64.2	3.51 (1H, dt, $J = 11.6, 3.4$ Hz) 3.37 (1H, dd, $J = 11.6, 6.2$ Hz)
4'-OCH ₃	56.5	3.88 (3H, s)

119.1、112.3 (化合物 B 环)。根据 HMBC 谱 (图 2) 可得出, B 苯环中甲氧基 δ_C 56.5 与 δ_C 151.6 (C-4') 连接, 次甲基 δ_H 4.57 (1H, d, $J=5.8$ Hz, H-7') 分别与 δ_C 138.0 (C-1'), δ_C 112.3 (C-2') 和 δ_C 120.0 (C-6') 以及次甲基 δ_C 77.4 (C-8') 相关, 同时 H-8' 与 δ_C 64.2 (C-9') 具有相关, 结合 ^1H - ^1H COSY 谱中 H-8' 分别与 H-7' 和 H-9' 相关, 得出 B 苯环 C-1' 位被 1 个 C_3 侧链取代。同理可发现 A 苯环中次甲基 δ_H 4.87 (1H, overlapped, H-7) 分别与 δ_C 133.0 (C-1)、 δ_C 129.3 (C-2, 6) 和 δ_C 87.6 (C-8) 相关, 同时 H-8 与 δ_C 61.8 (C-9) 具有相关, 结合 ^1H - ^1H COSY 谱中 H-8 分别与 H-7 和 H-9 相关, 可得出 A 苯环 C-1 位也被 1 个 C_3 侧链取代。在化合物 **1** 中, δ_H 4.24 (1H, q, $J=5.2$ Hz, H-8) 与 δ_C 149.0 (C-3') 具有明显的相关性, 因此 A 苯环和 B 苯环以 C-8/C-3' 的方式进行连接, 与文

献中报道 (*erythro,erythro*)-1-[4-[2-hydroxy-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-(hydroxymethyl) ethoxy]-3,5-dimethoxyphenyl]-1,2,3-propanetriol^[7] 母核一致, 属于木脂素类化合物, 不同的是文献中的化合物中 A 苯环和 B 苯环以 C-8/C-4' 的方式进行连接。进一步分析 NOESY 谱 (图 2) 发现 H-7/H-8, H-7'/H-8' 相关, 表明化合物 **1** 的 H-7 和 H-8 在同一侧, H-7' 和 H-8' 也在同一侧, 结合文献报道^[8] H-7 和 H-8, H-7' 和 H-8' 之间的偶合常数皆在 5 Hz 左右, 因此 H-7 和 H-8 之间, H-7' 和 H-8' 之间的构型为赤式、赤式。因此, 化合物 **1** 的结构为 (赤式,赤式)-1-[4-[2-羟基-2-(4-羟基)-1-(羟甲基)乙氧基]-3-甲氧基苯基]-1,2,3-丙三醇, 基于上述分析及 Sci-Finder 检索, 确定化合物 **1** 为 1 个新化合物, 命名为覆盆子脂素。

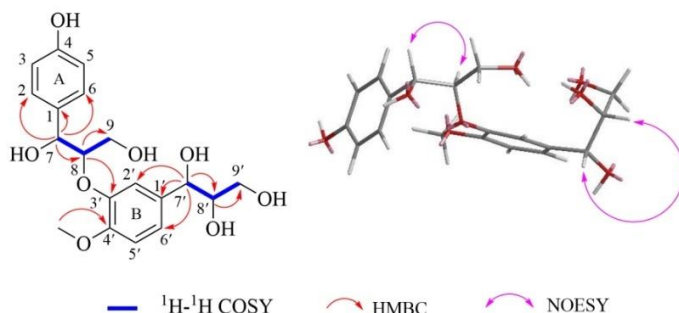


图 2 化合物 **1** 的主要 ^1H - ^1H COSY、HMBC 和 NOESY 相关

Fig. 2 Key ^1H - ^1H COSY, HMBC and NOESY correlations of compound **1**

化合物 **2**: 棕色固体。ESI-MS m/z : 453 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.82 (1H, s, H-2'), 6.75 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 6.70 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-6'), 6.26 (1H, s, H-6), 6.02 (1H, s, H-8), 4.59 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-2), 3.97 (1H, q, $J=7.5$ Hz, H-3), 3.90~3.40 (6H, m, H-2''~6''), 3.01 (1H, dd, $J=16.4, 5.4$ Hz, H-4eq), 2.57 (1H, dd, $J=16.4, 8.1$ Hz, H-4ax); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.1 (C-7), 158.0 (C-5), 156.7 (C-9), 146.3 (C-3', 4'), 132.1 (C-1'), 119.9 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.2 (C-2'), 103.4 (C-10), 102.5 (C-1''), 98.1 (C-8), 96.9 (C-6), 82.9 (C-2), 78.2 (C-5''), 78.1 (C-3''), 74.9 (C-2''), 71.3 (C-4''), 68.6 (C-3), 62.5 (C-6''), 28.4 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为 (+)-儿茶素-5-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **3**: 黄色固体。ESI-MS m/z : 293 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.51 (1H, s, COOH), 7.30 (1H, s, H-3'), 4.37 (1H,

dd, $J=7.8, 1.8$ Hz, H-4), 2.99 (1H, dd, $J=18.6, 7.8$ Hz, H-5a), 2.44 (1H, dd, $J=18.6, 1.8$ Hz, H-5b); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 193.3 (C-1), 173.5 (COOH), 160.2 (C-7'), 149.6 (C-2), 145.7 (C-4'), 143.9 (C-6'), 140.2 (C-3), 139.1 (C-5'), 115.2 (C-2'), 113.1 (C-1'), 108.0 (C-3'), 40.9 (C-5), 37.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为短叶苏木酚酸。

化合物 **4**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 467 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.94 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-4), 6.49 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-5), 5.78 (1H, s, H-2), 4.38 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 4.25 (1H, tt, $J=10.4, 6.8$ Hz, H-3'), 3.87 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-6''a), 3.81 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-7'a), 3.76 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-7'b), 3.67 (1H, dd, $J=12.0, 5.2$ Hz, H-6''b), 3.15 (1H, dd, $J=9.1, 7.8$ Hz, H-2''), 2.20 (1H, dd, $J=13.8, 6.9$ Hz, H-4'a), 1.99 (1H, dd, $J=13.8, 6.9$ Hz, H-4'b), 1.17 (3H, s, H-9'), 0.94 (3H,

s, H-10'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 150.1 (C-3), 134.4 (C-4), 132.0 (C-5), 120.6 (C-2), 103.0 (C-1''), 87.7 (C-5'), 83.2 (C-8'), 78.0 (C-5''), 77.9 (C-3''), 77.1 (C-7'), 75.0 (C-2''), 71.6 (C-4''), 62.7 (C-6''), 42.8 (C-2'), 42.7 (C-4'), 21.2 (C-6), 19.7 (C-9'), 16.3 (C-10')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为 (1'R,3'S,5'R,8'S,2Z,4E)-二氢菜豆酸-3'-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 291 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.74 (1H, s, H-2'), 6.66 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.62 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6'), 5.82 (1H, s, H-8), 5.75 (1H, s, H-6), 4.46 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-2), 3.87 (1H, m, H-3), 2.75 (1H, dd, J = 16.1, 5.4 Hz, H-4a), 2.40 (1H, dd, J = 16.1, 8.2 Hz, H-4b'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 157.8 (C-7), 157.6 (C-9), 156.9 (C-4'), 146.3 (C-5), 146.2 (C-3'), 132.2 (C-1'), 120.0 (C-5'), 116.1 (C-2'), 115.2 (C-6'), 100.8 (C-10), 96.3 (C-8), 95.5 (C-6), 82.9 (C-2), 68.8 (C-3), 28.5 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为 (-)-儿茶素。

化合物 **6**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 369 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.48 (2H, s, H-2, 6), 4.81 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-1'), 3.91 (1H, dd, J = 12.0, 2.3 Hz, H-6'a), 3.80 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.70 (3H, s, 4-OCH₃), 3.66 (1H, dd, J = 12.0, 6.6 Hz, H-6'b), 3.45~3.44 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 156.0 (C-1), 154.8 (C-3, 5), 134.4 (C-4), 103.2 (C-1'), 96.1 (C-2, 6), 78.4 (C-5'), 78.1 (C-3'), 74.9 (C-2'), 71.67 (C-4'), 62.7 (C-6'), 61.2 (4-OMe), 56.5 (3, 5-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为 3,4,5-三甲氧基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 浅黄色粉末。ESI-MS m/z : 353 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.18 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-5), 5.94 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-3), 5.02 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 3.91 (1H, dd, J = 12.1, 2.1 Hz, H-6'a), 3.72 (1H, dd, J = 12.1, 2.1 Hz, H-6'b), 3.53~3.41 (4H, m, H-2'~5'), 2.69 (3H, s, 1-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 204.8 (1-C=O), 167.7 (C-4), 166.3 (C-2), 162.6 (C-6), 106.8 (C-1), 102.0 (C-1'), 98.2 (C-3), 95.4 (C-5), 78.5 (C-3'), 78.4 (C-5'), 74.7 (C-2'), 71.1 (C-4'), 62.4 (C-6'), 33.5 (1-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定

化合物 **7** 为 2,4,6-三羟基苯乙酮-6-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 351 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.91 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.84 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 4.31 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1''), 4.25 (1H, dt, J = 10.1, 6.4 Hz, H-2a), 3.98 (1H, dt, J = 10.1, 6.4 Hz, H-2b), 3.83 (1H, dd, J = 11.9, 1.7 Hz, H-6''a), 3.65 (1H, dd, J = 11.9, 5.2 Hz, H-6''b), 3.15 (1H, dd, J = 9.2, 7.8 Hz, H-2''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 199.3 (C-1), 164.2 (C-4'), 132.0 (C-2', 6'), 130.0 (C-1'), 116.3 (C-3', 5'), 104.6 (C-1''), 78.0 (C-3''), 77.9 (C-5''), 75.0 (C-4''), 71.6 (C-2''), 66.4 (C-3), 62.7 (C-6''), 39.4 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为 3,4'-二羟基苯丙酮-3- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 343 $[\text{M}+\text{COOH}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, D_2O) δ : 7.35 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 7.18 (1H, d, J = 12.7 Hz, H-1), 6.95 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.28 (1H, d, J = 12.7 Hz, H-2), 4.02 (1H, dd, J = 12.4, 2.2 Hz, H-6'a), 3.84 (1H, dd, J = 12.4, 2.2 Hz, H-6'b), 3.65~3.55 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (150 MHz, D_2O) δ : 154.3 (C-4'), 143.8 (C-1), 127.3 (C-1'), 127.0 (C-2', 6'), 115.7 (C-3', 5'), 110.7 (C-1), 101.6 (C-1''), 76.3 (C-3''), 75.5 (C-5''), 72.7 (C-2''), 69.4 (C-4''), 60.5 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为 *trans*-vagoside。

化合物 **10**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 343 $[\text{M}+\text{COOH}]^-$; 分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.45 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.69 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-1), 5.27 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-2), 4.62 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1'), 3.87 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-6'a), 3.69 (1H, dd, J = 12.0, 5.1 Hz, H-6'b), 3.41~3.36 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 156.7 (C-4'), 143.3 (C-1), 131.0 (C-2', 6'), 128.6 (C-1'), 115.8 (C-3', 5'), 108.4 (C-2), 105.0 (C-1''), 78.5 (C-3''), 78.1 (C-5''), 74.8 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.5 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为 *cis*-vagoside。

化合物 **11**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 453 $[\text{M}+\text{K}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_9$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.07 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.87 (1H, d, J = 2.1 Hz,

H-2), 6.74 (1H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-6), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 2.87 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7), 2.61 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-8), 0.91 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, H-4''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 174.5 (C-9), 150.8 (C-3), 144.4 (C-4), 136.5 (C-1), 121.4 (C-6), 117.7 (C-5), 112.7 (C-2), 103.0 (C-1'), 78.2 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.0 (C-2'), 71.4 (C-4'), 62.5 (C-6'), 56.7 (3-COOCH₃), 36.8 (C-8), 31.8 (C-7), 20.7 (C-13), 14.4 (C-14)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为 dichotomoside E。

化合物 **12**: 淡黄色固体。ESI-MS m/z : 362 [M+NH₄]⁺; 分子式为 C₁₆H₂₄O₈。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.79 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.64 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 4.24 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.91 (1H, dt, $J = 9.6, 6.3$ Hz, H-9a), 3.85 (1H, dd, $J = 11.9, 2.3$ Hz, H-6'a), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃), 3.66 (1H, dd, $J = 11.9, 5.6$ Hz, H-6'b), 3.52 (1H, dt, $J = 9.6, 6.6$ Hz, H-9b), 2.63 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-7), 3.36~3.20 (4H, m, H-2'~5'), 1.88 (2H, m, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 148.8 (C-3), 145.5 (C-4), 134.9 (C-1), 121.9 (C-6), 116.1 (C-5), 113.3 (C-2), 104.5 (C-1'), 78.1 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.2 (C-2'), 71.7 (C-4'), 70.0 (C-9), 62.8 (C-6'), 56.4 (3-OCH₃), 32.9 (C-7), 32.7 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为二氢松柏醇。

化合物 **13**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 285 [M+H]⁺; 分子式为 C₁₄H₂₀O₆。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.25 (4H, d, $J = 4.4$ Hz, H-2', 3', 5', 6'), 7.17 (1H, m, H-4'), 4.30 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 4.09 (1H, dd, $J = 16.5, 8.1$ Hz, H-1a), 3.86 (1H, dd, $J = 11.9, 2.0$ Hz, H-6''a), 3.75 (1H, dd, $J = 16.5, 8.1$ Hz, H-1b), 3.66 (1H, dd, $J = 11.9, 5.3$ Hz, H-6''b), 3.34~3.17 (4H, m, H-2''~5''), 2.93 (2H, ddd, $J = 8.0, 6.7, 3.4$ Hz, H-2); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 140.1 (C-1'), 130.0 (C-3', 5'), 129.3 (C-2', 6'), 127.2 (C-4'), 104.4 (C-1''), 78.1 (C-3''), 78.0 (C-5''), 75.1 (C-2''), 71.7 (C-1), 71.6 (C-4''), 62.8 (C-6''), 37.2 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为 2-苯乙基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 359 [M+COOH]⁻; 分子式为 C₁₅H₂₂O₇。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.02 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.68 (2H,

d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 4.24 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.90 (1H, dt, $J = 9.6, 6.5$ Hz, H-9a), 3.85 (1H, dd, $J = 11.9, 2.3$ Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd, $J = 11.9, 2.3$ Hz, H-6'b), 3.52 (1H, dt, $J = 9.6, 6.5$ Hz, H-9b), 3.35~3.19 (4H, m, H-2'~5'), 2.61 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7), 1.87 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 156.4 (C-4), 134.1 (C-1), 130.4 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5), 104.5 (C-1'), 78.1 (C-3'), 77.9 (C-5'), 75.2 (C-2'), 71.7 (C-4'), 70.1 (C-9), 62.8 (C-6'), 32.9 (C-7), 32.2 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为二氢对香豆醇- γ -O-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **15**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 449 [M-H]⁻; 分子式为 C₂₁H₂₂O₁₁。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.99 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.56 (2H, t, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.03 (1H, dd, $J = 3.7, 1.7$ Hz, H-6), 5.92 (1H, s, H-8), 3.86 (1H, dd, $J = 12.0, 2.1$ Hz, H-6''a), 3.67 (1H, m, H-6''b), 3.52~3.34 (4H, m, H-2''~5''), 3.07 (2H, s, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 196.8 (C-4), 174.6 (C-9), 172.1 (C-7), 158.4 (C-5), 157.3 (C-4'), 132.5 (C-2', 6'), 125.6 (C-1'), 115.8 (C-3', 5'), 107.6 (C-2), 103.3 (C-10), 101.7 (C-1''), 97.6 (C-6), 93.3 (C-8), 78.4 (C-3''), 77.3 (C-5''), 74.0 (C-2''), 71.2 (C-4''), 62.3 (C-6''), 42.0 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **15** 为 2-羟基柚皮素-5-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 451 [M+H]⁺; 分子式为 C₂₂H₂₆O₁₀。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.35 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.23 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.20 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 4.60 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.86 (1H, m, H-6''a), 3.67 (1H, m, H-6''b), 3.44~3.34 (4H, m, H-2''~5''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 201.9 (C-4), 167.3 (C-7), 164.8 (C-9), 163.4 (C-5), 160.5 (C-4'), 129.8 (C-2', 6'), 129.1 (C-4'), 116.1 (C-3', 5'), 103.5 (C-10), 101.3 (C-1''), 98.3 (C-6), 97.0 (C-8), 85.8 (C-2), 78.3 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.6 (C-2''), 73.8 (C-3), 71.1 (C-4''), 62.8 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **16** 为香橙素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

3.2 抗氧化活性结果

16 个单体化合物的 DPPH 自由基活性测试结果显示 (表 2), 化合物 **3**、**5**、**6**、**7**、**13**、**16** 具有抗氧化活性, 而其他化合物不具有抗氧化活性 (IC₅₀>50 mmol/L), 其中酚酸类化合物对 DPPH 自由基抗氧

表 2 化合物的体外 DPPH 自由基清除能力结果 ($\bar{x} \pm s, n=3$)Table 2 *In vitro* DPPH free radical scavenging activities of compounds ($\bar{x} \pm s, n=3$)

化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	>500
3	5.83 $\pm$ 0.73
5	1.13 $\pm$ 0.24
6	108.62 $\pm$ 0.52
7	55.13 $\pm$ 1.13
13	60.08 $\pm$ 2.23
16	8.46 $\pm$ 0.42
Vc	1.42 $\pm$ 0.63

化测试具有较好的活性，其次是黄酮类化合物，也具有明显的抗氧化活性。化合物 3、5、16 对 DPPH 自由基的清除能力随着质量浓度的增加而增加，呈明显量效关系，IC₅₀ 分别为 5.83、1.13、8.46 $\mu\text{mol/L}$ 。

4 讨论

本实验采用多种色谱方法从华东覆盆子的正丁醇萃取部位分离得到 16 个化合物，其中化合物 1 为木脂素类新化合物，命名为覆盆子脂素，化合物 2、5、15、16 为黄酮类化合物，3、6、7 为酚酸类化合物，8、11、12、14 为苯丙素类化合物，9、10、13 为苯乙醇/乙烯类化合物，除此之外还有 1 个倍半萜类化合物 (4)，其中化合物 2、4~16 均为首次从该植物中得到。本实验进一步对化合物进行了抗氧化活性评估，结果显示酚酸类化合物和黄酮类化合物对 DPPH 的清除能力较强，其中化合物 3、5、16 具有明显的抗氧化活性。本研究的结果丰富了覆盆子的化学成分和抗氧化性活性研究，为覆盆子抗氧化药效物质基础及开发奠定了基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 399-400.

[2] He B H, Dai L H, Jin L, *et al.* Bioactive components, pharmacological effects, and drug development of traditional herbal medicine *Rubus chingii* Hu (Fu-Pen-Zi) [J]. *Front Nutr*, 2023, 9: 1052504.

[3] Xiong X M, Liu Z, Che X C, *et al.* Chemical composition, pharmacological activity and development strategies of *Rubus chingii*: A review [J]. *Chin Herb Med*, 2024, 16(3): 313-326.

[4] Huang X, Wu Y Q, Zhang S S, *et al.* Variation in bioactive compounds and antioxidant activity of *Rubus* fruits at different developmental stages [J]. *Foods*, 2022, 11(8): 1169.

[5] Zhong J H, Wang Y, Li C, *et al.* Natural variation on free, esterified, glycosylated and insoluble-bound phenolics of *Rubus chingii* Hu: Correlation between phenolic constituents and antioxidant activities [J]. *Food Res Int*, 2022, 162(Pt A): 112043.

[6] Xu Z Y, Gao P Z, Liu D, *et al.* Chemical composition and *in vitro* antioxidant activity of *Sida rhombifolia* L. volatile organic compounds [J]. *Molecules*, 2022, 27(20): 7067.

[7] Li L Y, Seeram N P. Further investigation into maple syrup yields 3 new lignans, a new phenylpropanoid, and 26 other phytochemicals [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(14): 7708-7716.

[8] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, *et al.* Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* Morr. var. *thunbergianum* (MIQ.) Nakai. II [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(9): 3713-3719.

[9] Otani S, Kondo Y, Asada Y, *et al.* Biotransformation of (+)-catechin by plant cultured cells of *Eucalyptus perriniana* [J]. *Plant Biotechnol*, 2004, 21(5): 407-409.

[10] Luyen B T T, Tai B H, Thao N P, *et al.* Anti-inflammatory components of *Euphorbia humifusa* Willd [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2014, 24(8): 1895-1900.

[11] Youn U J, Lee J, Nam J W, *et al.* Identification of a new isomer of dihydrophaseic acid 3'-O- β -D-glucopyranoside from *Nelumbo nucifera* [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2011, 32(11): 4083-4085.

[12] Jung M J, Heo S I, Wang M H. Free radical scavenging and total phenolic contents from methanolic extracts of *Ulmus davidiana* [J]. *Food Chem*, 2008, 108(2): 482-487.

[13] Achenbach H, Benirschke G. Joannesialactone and other compounds from *Joannesia princeps* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 149-157.

[14] Dai Y, He X J, Zhou G X, *et al.* Acylphloroglucinol glycosides from the fruits of *Pyracantha fortuneana* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(2): 111-117.

[15] Shen Y B, Kojima Y, Terazawa M. Four glucosides of *p*-hydroxyphenyl derivatives from birch leaves [J]. *J Wood Sci*, 1999, 45(4): 332-336.

[16] Abdel-Kader M S. Two new norphenylpropanoid glucosides and hemipholin from the flowers of *Ononis vaginalis* [J]. *J Braz Chem Soc*, 1997, 8(6): 637-639.

[17] Morikawa T, Sun B H, Matsuda H, *et al.* Bioactive

- constituents from Chinese natural medicines. XIV. New glycosides of beta-carboline-type alkaloid, neolignan, and phenylpropanoid from *Stellaria dichotoma* L. var. *Lanceolata* and their antiallergic activities [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(10): 1194-1199.
- [18] Manners G D, Penn D D, Jurd L, *et al.* Chemistry of toxic range plants. Water-soluble lignols of ponderosa pine needles [J]. *J Agric Food Chem*, 1982, 30(2): 401-404.
- [19] Umehara K, Hattori I, Miyase T, *et al.* Studies on the constituents of leaves of *Citrus unshiu* Marcov [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(12): 5004-5008.
- [20] Kawakami S, Matsunami K, Otsuka H, *et al.* Chemical constituents of imported *Rosae fructus* [J]. *J Nat Med*, 2009, 63(1): 46-51.
- [21] Slimestad R, Andersen Ø M, Francis G W. Ampelopsin 7-glucoside and other dihydroflavonol 7-glucosides from needles of *Picea abies* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(2): 550-552.

[责任编辑 王文倩]