・论著・一次研究・

藤五加茎化学成分研究

肖珊^{1,2},罗蛟²,戴玲³,刘向前²



- 1. 南华大学附属南华医院药学部 (湖南衡阳 421001)
- 2. 湖南中医药大学药学院(长沙 410208)
- 3. 湖南科技职业学院药学院(长沙 410200)

【摘要】目的 研究藤五加干燥茎中的化学成分。方法 采用正/反相硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱、制备液相色谱及重结晶等方法进行分离纯化,利用理化性质结合波谱技术进行结构鉴定。结果 从藤五加茎甲醇提取物中共分离纯化得到 19 个化合物,分别是 trans-p-menthane—1 α ,2 β ,8-triol(1)、贝壳杉烯酸(2)、 β -谷甾醇棕榈酸酯(3)、胡萝卜苷(4)、肉豆蔻酸(5)、3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) propan-1-one(6)、erythro-7-methoxysyringylglycerol(7)、(7S,8R)-syringoylglycerol(8)、threo-5-hydroxy-3,7-dimethoxyphenyl-propane-8,9-diol(9)、原儿茶酸甲酯(10)、苏式 -2,3- 二 - (4- 羟基 -3- 甲氧基苯)-3- 甲氧基丙醇(11)、赤式-2,3-二-(4- 羟基 -3- 甲氧基苯)-3- 甲氧基苯)-3- 甲氧基苯)-3- 甲氧基苯)-3- 甲氧基苯)-3- 甲氧基苯)-3- 甲氧基苯)。 结论 化合物 1、3、 5~6、8~9、12~13、15~17、19为首次从五加科植物中分离得到;化合物 1、3、5~9、11~13、15~19为首次从五加科五加属植物中分离得到;所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

【关键词】藤五加;茎皮;化学成分;分离纯化;结构鉴定 【中图分类号】 R284.1 【文献标识码】A

Chemical constituents of the stems of Acanthopanax leucorrhizus

XIAO Shan^{1,2}, LUO Jiao², DAI Ling³, LIU Xiangqian²

- 1. Department of Pharmacy, Affiliated Nanhua Hospital, University of South China, Hengyang 421001, Hunan Province, China
- 2. School of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China
- 3. School of Pharmacy, Hunan Vocational College of Science and Technology, Changsha 410200, China Corresponding author: LIU Xiangqian, Email: lxq0001cn@163.com

Abstract Objective To study the chemical constituents in the dried stems of Acanthopanax leucorrhizus. Methods The compounds were isolated and purified by normal/reverse phase silica gel column chromatography, polyamide column chromatography, preparative liquid chromatography, and recrystallization. The structural identification was achieved by correlating physicochemical properties with spectroscopic data. Results A total of 19 compounds were isolated and purified from the methanol extract of the stem of Acanthopanax leucorrhizus, including trans-p-menthane- 1α ,2 β ,8-triol (1), kaurenoic acid (2), β -sitosterol palmitate (3), daucosterol (4), myristic acid (5), 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-

DOI: 10.12173/j.issn.2097-4922.202505047

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2024JJ7357);湖南省自然科学基金科教联合项目(2023JJ60213);湖南中医药大学"十四五"重点学科-生物工程学科项目[校行发规字[2023]2号

通信作者: 刘向前,博士,教授,博士研究生导师, Email: lxq0001cn@163.com

3-methoxyphenyl)propan-1-one (6), erythro-7-methoxysyr- ingylglycerol (7), (7*S*,8*R*)-syringoylglycerol (8), threo-5-hydroxy-3,7-dimethoxyphenyl-propane-8,9-diol (9), protocatechuic acid methyl ester (10), threo-2,3-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-methoxypropanol (11), eythro-2,3-bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-methoxypropanol (12), isolariciresinol (13), lariciresinol(14), (-)-(2*R*,3*R*)-secoisolariciresinol (15), threo-7-methoxysyringylglycerol (16), C-veratroylglycol (17), 5'-methoxylariciresinol (18), and mesosecoisolariciresinol (19). Conclusion Compounds 1, 3, 5-6, 8-9, 12-13, 15-17, and 19 were isolated from Araliaceae for the first time. Compounds 1, 3, 5-9, 11-13, 15-19 were isolated from plants of *Acanthopanax* Miq. for the first time. All compounds were isolated from this species for the first time.

Keywords Acanthopanax leucorrhizus; Stems; Chemical constituents; Separation and purification; Structural identification

藤五加 [Acanthopanax leucorrhizus (Oliv.) Harms] 又名白根五加,为五加科五加属植物,是 一种多年生小型落叶灌木,为中国的特有植物[1]。 其有4个变种,分别是长叶藤五加、狭叶藤五 加、腋毛藤五加和糙叶藤五加, 主要分布于长江 流域。《中华本草》等典籍记载, 藤五加的药用 部位为其茎皮或根皮, 具有祛风、通经络、强艋 骨之功效,用于治疗风湿痹痛、半身不遂、拘挛 麻木、腰膝酸软等症[2-3]。国内外研究证实藤五 加的化学成分以二苯乙烯类化合物为主[4-5],也 报道了藤五加茎、叶、果实中苯丙素类以及黄酮 类成分的含量[6-8]。藤五加资源较多且分布较广, 但目前针对其化学成分以及药理活性研究较少。 本课题组前期已对藤五加茎甲醇提取物、石油醚 萃取物、二氯甲烷萃取物、乙酸乙酯萃取物以及 正丁醇萃取物进行了抗炎活性评价, 筛选出二氯 甲烷为抗炎活性最佳的部位 [9]。基于前期研究, 本文对藤五加茎各萃取部位的化学成分进行系统 研究,从中共分离纯化得到19个化合物(图1), 包括13个苯丙素类、2个甾体类以及4个其他 类化合物,主要以苯丙素类为主。其中化合物1 (trans-p-menthane-1α,2β,8-triol), 3 (β-谷甾 醇棕榈酸酯)、5(肉豆蔻酸)、6 [3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) propan-1-one], 8 [(7S,8R)-syringoylglycerol], 9 (threo-5-hydroxy-3,7-dimethoxyphenyl-propane-8,9-diol)、12[赤 式 -2,3- 二 - (4- 羟基 -3- 甲氧基苯) -3-甲氧基 丙醇]、13(异落叶松脂醇)、15(开环异落叶松 脂醇)、16(threo-7-methoxysyringylglycerol)、17 (C-藜芦酰乙二醇)、19(内消旋-裂环异落叶松 树脂酚)首次从五加科植物中分离得到;化合物 1(trans-p-menthane-1α,2β,8-triol)、3(β-谷甾

醇棕榈酸酯)、5(肉豆蔻酸)、6 [3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-1-one]、7 (erythro-7-methoxysyringylglycerol)、8 [(7S,8R)-syringoylglycerol]、9 (threo-5-hydroxy-3,7-dimethoxyphenyl-propane-8,9-diol)、11 [苏式-2,3-二-(4-羟基-3-甲氧基苯)-3-甲氧基丙醇]、12 [赤式-2,3-二-(4-羟基-3-甲氧基苯)-3-甲氧基丙醇]、13 (异落叶松脂醇)、16 (threo-7-methoxysyringylglycerol)、17 (C-藜芦酰乙二醇)、18 (5'-methoxylariciresinol)、19 (内消旋-裂环异落叶松树脂酚)首次从五加科五加属植物中分离得到;所有化合物均首次从该植物中分离得到。具体报道如下。

1 材料

1.1 主要仪器与材料

Varian INOVA-500M 型超导核磁共振仪(美国 Varian 公司); LC-6AD 制备液相色谱仪(日本岛津公司); Waters Auto Spec Premier P776 质谱仪(美国 Waters 公司); 反相柱色谱 YMC ODS-A-HG(日本 YMC 公司); 常规柱色谱硅胶(青岛海洋化工工厂分厂,规格:200~300目); 聚酰胺(国药集团化学试剂有限公司,规格:80~100目); 薄层层析硅胶 GF254 和 H(青岛海洋化工工厂分厂); 大孔树脂(天津允开树脂科技有限公司,型号:D-101)。

1.2 主要药品与试剂

实验用藤五加茎 [Acanthopanax leucorrhizus (Oliv.) Harms] 样本采摘于 2015 年 9 月,来源地为河南伏牛山,植物样本经湖南中医药大学刘向前教授鉴定为五加科五加属植物藤五加的茎,标

本密封保存于湖南中医药大学湖湘中药资源保护与利用协同创新中心实验室标本保存室(标号ALH20150913);石油醚、甲醇、乙酸乙酯、二

氯甲烷、正丁醇等均为分析纯(上海穆百化工有限公司)。

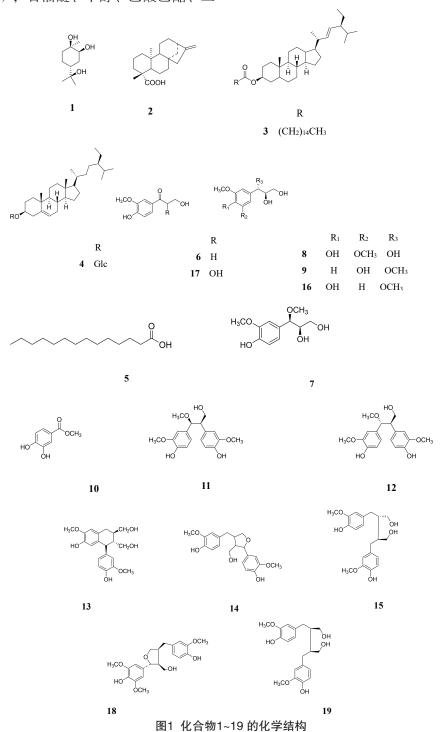


Figure 1. The chemical structure of compounds 1–19

2 方法与结果

2.1 提取分离

取 5.5 kg 干燥藤五加茎经阴干粉碎后,室温下用甲醇浸泡 3 次(累计浸泡 7 d),合并 3 次

冷提提取液;随后将冷浸后的物料在65℃下以液料比5:1的甲醇加热回流提取2次,每次2h;合并2次热提提取液及前述3次冷提提取液,回收甲醇后得到总浸膏227.0g;该浸膏经水分散后依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯和正丁醇

4种极性递增的溶剂进行梯度萃取:首先用石油醚萃取3次,得30.7g石油醚萃取物;水相继续以二氯甲烷萃取,得17.9g二氯甲烷萃取物;随后以乙酸乙酯萃取,得38.0g乙酸乙酯萃取物;最后以正丁醇萃取,得到49.5g正丁醇萃取物。

石油醚萃取部位(30.7 g)经硅胶柱色谱分离,以石油醚-乙酸乙酯(1:0→1:1)梯度洗脱,共收集到6个组分(Fr.1~Fr.6);其中,Fr.4通过反复重结晶获得化合物2(336.1 mg),Fr.2 经硅胶柱色谱(石油醚:乙酸乙酯=200:1)进一步分离得到化合物3(13.8 mg),而Fr.5则以石油醚-乙酸乙酯(45:1)为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,得到3个亚组分(Fr.5.1~Fr.5.3),进而通过Fr.5.2的反复重结晶获得化合物5(4.26 mg)。

二氯甲烷萃取部位 $(17.9 \,\mathrm{g})$ 经硅胶柱色谱分离,以石油醚-乙酸乙酯 $(70:1\rightarrow 0:1)$ 梯度洗脱,得到 4 个组分 $(\mathrm{Fr.7\sim Fr.10})$; $\mathrm{Fr.10}$ 进一步通过聚酰胺树脂柱色谱,以甲醇-水 $(2:8\rightarrow 1:0)$ 梯度洗脱,得到 3 个亚组分 $(\mathrm{Fr.10.1\sim Fr.10.3})$; 其中 $\mathrm{Fr.10.2}$ 再经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇 $(200:0\rightarrow 50:1)$ 梯度洗脱,得到 4 个次级组分 $(\mathrm{Fr.10.2.1\sim Fr.10.2.4})$; 随后, $\mathrm{Fr.10.2.2}$ 经制备型 HPLC (甲醇:水=36:64,流速 2 mL/min,检测波长 204 nm)在保留时间 109.2 min 处纯化得到化合物 18 (0.5 mg);而 $\mathrm{Fr.10.2.4}$ 在相同仪器条件下(甲醇:水=42:58,流速 2 mL/min,检测波长 202 nm)于保留时间 63.1 min 处得到化合物 19 (4.3 mg)。

乙酸乙酯萃取部位 (38.0 g) 经硅胶柱色谱 分离,以二氯甲烷—甲醇 (1:0→20:1) 梯度洗脱,得到 5 个组分 (Fr.11~Fr.15); 其中,Fr.15 经反相 ODS 柱 (甲醇:水=1:9→6:4) 洗脱,得到 3 个亚组分 (Fr.15.1~Fr.15.3),Fr.15.2 再通过硅胶柱色谱 (二氯甲烷:甲醇=20:1) 分离 获得 化合物 4 (21.3 mg);Fr.12 经 硅 胶柱色谱 (二氯甲烷:甲醇=80:0→10:1) 梯度洗脱,得到 4 个亚组分 (Fr.12.1~Fr.12.4),随后Fr.12.2 经反相 ODS 柱 (甲醇:水=2:8→7:3) 洗脱,得到 4 个次级组分 (Fr.12.2.1~Fr.12.2.4):Fr.12.2.3 经制备 HPLC (甲醇:水=15:85,流速 2 mL/min,检测波长 227 nm)分离,得到化合物 7 [6.05 mg,保留时间 (t_R)=72.0 min]、8 (1.69 mg, t_R =75.6 min)和 9 (1.1 mg,

t_R=92.7 min); Fr.12.2.2 经制备 HPLC(甲醇: 水 =15:85, 流速 2 mL/min, 检测波长 204 nm) 在 t_R=62.8 min 处 得 到 化 合 物 17 (0.6 mg); Fr.12.2.4 经制备 HPLC(甲醇:水=40:60, 流速 2 mL/min, 检测波长 202 nm) 分离, 得到化合物 14 (0.6 mg, t_R=96.2 min) 和 15 (7.0 mg, t_R=63.3 min); Fr.12.3 经反相 ODS 柱 (甲醇:水=2:8→7:3)洗脱,得到3个亚组 分(Fr.12.3.1~Fr.12.3.3), 其Fr.12.3.2 经制备 HPLC(甲醇:水=30:70,流速2 mL/min,检测 波长 202 nm) 分离,得到化合物 13(1.0 mg, $t_R=96.2 \text{ min}$) 和 16 (0.9 mg, $t_R=94.7 \text{ min}$); Fr.13经反相 ODS 柱(甲醇: 水=1:9→6:4) 洗脱,得到8个亚组分(Fr.13.1~Fr.13.8),其 中 Fr.13.2 经制备 HPLC (甲醇:水=30:70,流 速 2 mL/min, 检测波长 204 nm) 分离, 得到化 合物 10 (1.4 mg, t_R=64.9 min) 以及化合物 11 和 12 的混合物(4.41 mg, t_R=105.8 min); Fr.13.4 经硅胶柱色谱(二氯甲烷:甲醇 =20:1→15:1) 分离获得化合物 1 (29.7 mg); Fr.13.7 经制备 HPLC(甲醇:水=36:64, 流速2 mL/min, 检测 波长 204 nm) 在 t_R 为 86.4 min 处得到化合物 6 $(2.26 \text{ mg})_{\circ}$

2.2 化合物的结构鉴定

2.2.1 化合物1

化合物 1 为白色胶状物; 电子轰击源质谱 (electron impact mass spectrometry, EI-MS): m/z 188[M]⁺, 分子式为 C₁₀H₂₀O₃; 核磁共振氢 谱 (nuclear magnetic resonance spectroscopy of hydrogen, ${}^{1}\text{H-NMR}$, 500 MHz, CD₃OD) δ : 1.15 $(3H, s, CH_3-7), 1.16(3H, s, CH_3-9), 1.21$ $(3H, s, CH_3-10)$, 1.49 $(1H, m, H-6\alpha)$, 1.55 $(1H, m, H-5\alpha)$, 1.65 $(1H, m, H-6\beta)$, 1.71 $(1H, m, H-4\beta)$, 1.75 $(1H, m, H-3\beta)$, 1.77 (1H, m, H-3 α), 3.56(1H, br s, H-2 α)。碳-13 核磁共振 (carbon-13 nuclear magnetic resonance, ¹³C-NMR, 125 MHz, CD₃OD) 共出现 10 个碳信 号, δ : 74.6 (C-2), 71.6 (C-1), 71.6 (C-8), 42.2 (C-4), 34.4 (C-6), 31.8 (C-3), 27.8 (C-7), 27.1 (C-10), 23.0 (C-5), 26.7 (C-9)上述数据与文献[10]报道基本一致,因此鉴定化合 物 1 为 trans-p-menthane-1α,2β,8-triol。

2.2.2 化合物2

化合物 2 为白色方晶; EI-MS: m/z 302[M]⁺, 分子式为 C₂₀H₃₀O₂; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)δ: $0.97 (3H, s, H-20), 0.99 \sim 1.06 (1H, m, H-5),$ 1.26 (3H, s, H-18), 1.44~1.60 (4H, m, H-7, H-12), $1.53\sim1.64$ (2H, m, H-11), 2.07 (2H, d, J=15.0 Hz, H-6), 2.66 (1H, brs, H-13), $4.76 \text{ (1H, br s, } H-17\alpha\text{)}, 4.82 \text{ (1H, br s,}$ H-17β)。¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃)共出现 20 个碳信号, δ: 184.4 (C-19), 156.0 (C-16), 103.0 (C-17) , 57.0 (C-5) , 55.1 (C-9) , 49.0 (C-15), 44.8 (C-8), 44.2 (C-13), 43.9 (C-4), 41.3 (C-7), 40.1 (C-1), 39.7 (C-14), 39.5 (C-10), 37.8 (C-3), 33.1 (C-12), 29.0 (C-18), 21.8 (C-6), 19.1 (C-2), 18.4 (C-11), 15.6 (C-20)。上述 数据与文献[11]报道基本一致,因此鉴定化合物 2为贝壳杉烯酸。

2.2.3 化合物3

化合物 3 为白色粉末; EI-MS: m/z650[M]⁺, 分子式为 C₄₅H₇₈O₂; ¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.70 (3H, s, H-18), 0.85 (3H, d, J=5.5 Hz, H-27), 0.87 (3H, d, J=6.0 Hz, H-26), 0.89 (3H, d, J=7.0 Hz, H-16'), 0.89 (3H, t, J=7.0 Hz, H-29), 0.94 (3H, d, J=6.5 Hz, H-21), 1.04 (3H, s, H-19), 4.66 (1H, m, H-3), 5.39 $(1H, d, J=5.0 Hz, H-6)_{\circ}^{13}C-NMR (125 MHz,$ CDCl₃) 共出现 40 个碳信号, δ: 172.4 (C-1'), 139.7 (C-5) , 121.6 (C-6) , 72.7 (C-3) , 56.7 (C-14), 56.0 (C-17), 50.0 (C-9), 45.9 (C-24), 38.7 (C-12), 37.1 (C-4), 37.1 (C-1), 36.8 (C-20), 36.6 (C-10), 33.7 (C-8), 33.0 (C-7), 33.4 (C-2'), 33.4 (C-22), 30.9(C-14'), 30.9(C-13), 29.1(C-25) , 28.7 $(C-8'\sim13')$, 28.6 (C-7') , 28.6 (C-6') , 28.4 (C-5') , 28.3 (C-16) , 28.2 (C-4') , 27.3 (C-2) , 26.0 (C-23) , 24.9 (C-15), 25.0 (C-3'), 23.9 (C-28), 21.3 (C-11), 22.0 (C-15'), 19.3 (C-19), 19.0 (C-27), 19.3 (C-26), 18.3 (C-21), 11.9 (C-18) , 13.1 (C-16) , 11.9 (C-29)上述数据与文献[12-13]报道基本一致,因此鉴定化 合物 3 为 β-谷甾醇棕榈酸酯。

2.2.4 化合物4

化合物 4 为白色粉末; EI-MS: m/z 576[M]⁺, 分子式为 C₃₅H₆₀O₆; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD)δ: 0.70 (3H, s, H-18), 0.89 (3H, d, J=5.0 Hz,H-21), 0.91 (3H, s, H-19), 0.96 (3H, d, J=6.5 Hz, H-27), 2.32~2.45 (1H, m, H-17), 3.97 (1H, m, H-3), 3.98 (1H, m, H-3'),4.00 (1H, t, J=8.0 Hz, H-2'), 4.32 (2H, m,H-4'), 4.39 (1H, d, J=6.3 Hz, $H-6'\beta$), 4.82 (1H, $d, J=10.0 \text{ Hz}, H-6'\alpha)$, 4.96 (1H, d, J=7.0 Hz, H-1'), 5.38 (1H, dt, J=5.0 Hz, 2.0 Hz, H-6) ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) 共出现 35 个碳信号, δ : 142.0 (C-5), 123.6 (C-6), 102.5 (C-1'), 79.9 (C-3) , 78.1 (C-3') , 77.9 (C-5') , 75.1(C-2') , 71.7 (C-4') , 62.8 (C-6') , 57.3 (C-14) , 57.3 (C-17) , 51.7 (C-9) , 47.3 (C-24) , 43.1 (C-13) , 39.7 (C-4) , 38.0 (C-1) , 38.0 (C-12) , 37.7 (C-1) , 37.7(C-10), 35.5 (C-20), 33.3 (C-22), 33.8 (C-7), 31.8 (C-8), 30.8 (C-2), 30.5 (C-25), 24.1 (C-23), 24.1 (C-15), 23.7 (C-28), 20.2 (C-27), 20.2 (C-11), 20.18 (C-26), 19.9 (C-19), 19.8 (C-21), 19.3 (C-29), 12.3 (C-18)。上述数据与文献[14]报道基本一致, 因此鉴定化合物 4 为胡萝卜苷。

2.2.5 化合物5

化合物 5 为白色针状粉末,在紫外灯 254 nm 和 365 nm 处均无荧光;EI-MS:m/z 228[M][†],分子式为 $C_{14}H_{28}O_{2}$; ^{1}H -NMR(500 MHz,CDCl $_{3}$) δ : 0.91(3H,t, J=6.0 Hz,14-CH3),1.67(2H,m, β -CH2),2.37(3H,t, J=6.0 Hz, α -CH2)。 13 C-NMR(125 MHz,CDCl $_{3}$)共出现 14 个碳信号, δ : 179.2 (C-1),33.9 (C-2),31.9 (C-3),29.1 (C-4),29.3 (C-5),29.4 (C-6),29.6 (C-8),29.7 (C-10),29.7 (C-11),24.7 (C-12),22.7 (C-13),14.1 (C-14),其中179.2 (C-1)是典型的羧酸碳信号。上述数据与文献 [15] 报道基本一致,因此鉴定化合物 5 为肉豆蔻酸。

2.2.6 化合物6

化合物 6 为黄色油状物; EI-MS: m/z 210[M]⁺,分子式为 $C_{11}H_{14}O_4$; ¹H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.86(1H, d, J=8.0 Hz, H-5), 7.56(1H,

d, J=1.5 Hz, H-2), 7.57 (1H, dd, J=7.6 Hz, 2.0 Hz, H-6), 这些数据显示推断有 1 个 1,3,4 三取代的 苯环结构, 3.91 (1H, t, J=7.0 Hz, H-9)和 3.17 (2H, m, H-8)为侧链上连氧基团; 此外还有甲氧基信号 3.88 (3H, s, 3-OCH₃)。上述数据与文献 [16] 报道基本一致,因此鉴定化合物 6 为 3-hydroxy-1- (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) propan-1-one。 2.2.7 化合物7

化合物7为白色油状物; EI-MS: m/z 228[M]⁺, 分子式为 C₁₁H₁₆O₅; ¹H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.24 (3H, s, 7-OCH₃), 3.30 (1H, dd, J=10.0 Hz, 5.0 Hz, Ha-9), 3.44(1H, dd, J=9.5 Hz, 5.0 Hz, Hb-9), 3.65 (1H, dd, J=9.5 Hz, 5.0 Hz, Hb-9)ddd, J=8.5 Hz, 5.0 Hz, 3.0 Hz, H-8), 3.97 (3H, s, $3-OCH_3$), 4.08 (1H, d, J=3.5 Hz, H-7), 6.77(1H, br s, H-2), 6.79 (1H, dd, J=8.5 Hz,1.5 Hz, H-5), 6.93 (1H, d, J=1.5 Hz, H-6), 由这些氢谱数据可知,可能存在丙三醇结构以及 1个1,3,4三取代的苯环结构,此外还有两个甲 氧基信号。¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD)共出现 11 个碳信号, δ: 149.1 (C-3), 147.5 (C-4), 131.5 (C-1), 121.6 (C-6), 116.0 (C-5), 111.8 (C-2), 85.6 (C-7), 77.1 (C-8), 63.9 (C-9) , 56.9 $(7-OCH_3)$, 56.3 $(3-OCH_3)$ \circ 上述数据与文献[17] 报道基本一致, 因此鉴定化合 物7为 erythro-7-methoxysyringylglycerol。

2.2.8 化合物8

化 合 物 8 为 白 色 油 状 物; EI-MS: m/z 244[M]*, 分子式为 C₁₁H₁₆O₆; ¹H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.31 (1H, m, H-9b), 3.46 (1H, dd, J=10.0 Hz, 4.0 Hz, H-9a), 3.67 (1H, m, H-8), 3.86 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 4.11 (1H, d, J=7.0 Hz, H-7), 6.64 (2H, s, H-2, 6), 由这些氢谱数据可知,可能存在丙三醇结构及1 个 1,3,4,5 四取代的苯环结构, 此外还有甲氧基信 号。¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) 共出现8个碳 信号, δ: 149.3 (C-3, C-5), 136.3 (C-4), 130.8 (C-1) , 105.6 (C-2 , C-6) , 85.8 (C-8) , 77.1 (C-7), 63.9 (C-9), 56.7 (2×-0 CH₃), 其中130.8 (C-1), 105.6 (C-2, C-6), 149.3 (C-3, C-5), 136.3 (C-4) 为苯环上的 6 个碳 信号,77.1(C-7),85.8(C-8),63.9(C-9) 为与氧相连的碳信号(包括2个次甲基和1个亚

甲基), $56.7(2 \times -0 \text{CH}_3)$ 是 2 个甲氧基信号。 上述数据与文献 [18] 报道基本一致,因此鉴定化合物 8 为 (7S,8R)—syringoylglycerol。

2.2.9 化合物9

化合物 9 为黄色油状物; EI-MS: m/z 228[M]⁺, 分子式为 C₁₁H₁₆O₅; ¹H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.17 (3H, s, 7-OCH3), 3.50 (1H, dd, J=10.0 Hz, 4.5 Hz, H-9b), 3.64 (1H, dd, J=9.0 Hz, 5.0 Hz, H-9a), 3.73 (1H, m, H-8), 3.86 (3H, s, 3-OCH3), 4.08 (1H, d, *J*=6.0 Hz, H-7)为侧链上的连氧基团,6.81(1H,s,H-4), 6.81 (1H, s, H-6), 6.96 (1H, s, H-2), 推 断有1个1.3.5 三取代的苯环结构,此外还有2个 甲氧基信号。¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD)共出 现 11 个碳信号, δ : 148.2 (C-3), 147.0 (C-5), 131.6 (C-1), 121.8 (C-4), 115.3 (C-6), 111.9 (C-2), 85.6 (C-7), 75.6 (C-8), 64.3 (C-9), 56.7 (7-OCH₃), 56.2 (3-OCH₃), 其中 148.2 (C-3) , 147.0 (C-5) , 131.6 (C-1) , 121.8 (C-4), 115.3 (C-6), 111.9 (C-2) 为 苯环上的6个碳信号,85.6(C-7),75.6(C-8), 64.3(C-9)为与氧相连的碳信号(包括2个次甲 基和1个亚甲基), 56.7(7-OCH,)和56.2(3-OCH,) 是2个甲氧基信号。上述数据与文献[19-20]报道基本 一致, 因此鉴定化合物 9 为 threo-5-hydroxy-3,7dimethoxyphenylpropane-8,9-diolo

2.2.10 化合物10

化合物 10为黄色粉末; EI-MS: m/z 168[M]⁺,分子式为 $C_8H_8O_4$; 1 H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.80 (3H, s, OCH_3), 6.78 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5), 7.40 (1H, s, H-2), 7.41 (1H, d, J=8.0 Hz, H-6), 推断有 1 个 1, 3, 4 三取代的苯环结构,此外还有甲氧基信号。 13 C-NMR (125 MHz, CD_3OD) 共出现 8 个碳信号, δ : 168.4 (C-7), 151.8 (C-4), 146.2 (C-3), 123.6 (C-6), 122.5 (C-1), 117.4 (C-2), 115.8 (C-5), 52.2 (C-0CH₃)。上述数据与文献 $^{[21-22]}$ 报道基本一致,因此鉴定化合物 10 为原儿茶酸甲酯。

2.2.11 化合物11

化合物 11 为黄色油状物; EI-MS: *m/z* 334[M]⁺,分子式为 C₁₈H₂₂O₆; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD)δ: 3.03 (1H, m, H-8), 3.18 (3H, s,

 $7-OCH_3$), 3.70 (3H, s, 3'-OCH3), 3.77 (3H, s, $3-OCH_3$), 3.89 (1H, dd, J=9.5 Hz, 6.0 Hz, H-9b), 4.06 (1H, dd, J=9.0 Hz, 6.0 Hz, H-9a), 4.30 (1H,d, J=7.0 Hz, H-7), 6.57(1H, dd, J=9.0 Hz, 1.5 Hz, H-6'), 6.59 (1H, d, J=1.5Hz, H-2'), 6.65 (1H, d, J=1.5 Hz, H-2), 6.69 (1H, d, J=1.5 Hz, H-5'), 6.72 (1H, d, J=7.0 Hz, H-5) $_{\circ}$ ¹³C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 148.7 (C-3) , 148.3 (C-3') , 146.9 $(\ C-4\)\ \ ,\ \ 146.2\ (\ C-4'\)\ \ ,\ \ 133.3\ (\ C-1\)\ \ ,\ \ 132.6$ (C-1') , 123.2 (C-6) , 121.5 (C-6') , 115.7 (C-2), 115.7 (C-2'), 114.7 (C-5), 112.4 (C-5') , 87.4 (C-7) , 64.94 (C-9) , 57.0 (3-OCH₃), 56.5 (3'-OCH₃), 56.3 (7-OCH₃), 56.1(C-8)。上述数据与文献^[23-24]报道基本一致, 因此鉴定化合物 11 为苏式-2,3-二-(4-羟基-3-甲氧基苯)-3-甲氧基丙醇。

2.2.12 化合物12

化合物 12 为黄色油状物; EI-MS: m/z 334[M]⁺, 分子式为 C₁₈H₂₂O₆; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 2.87 (1H, m, H-8), 3.22 (3H, s, $7-OCH_3$), 3.69 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.76 (3H, s, $3-OCH_3$), 3.89 (1H, dd, J=9.5 Hz, 6.0 Hz, H-9b), 4.06 (1H, dd, J=9.0 Hz, 6.0 Hz, H-9a), 4.30 (1H,d, J=7.0 Hz, H-7), 6.57(1H, dd, J=9.0 Hz, 1.5 Hz, H-6), 6.59 (1H, d, J=1.5 Hz, H-2'), 6.65 (1H, d, J=1.5 Hz, H-2), 6.69 (1H, d, <math>J=7.0 Hz, H-5'), 6.72 (1H, d, J=7.0 Hz, H-5) $_{\circ}$ ¹³C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 148.9 (C-3) , 146.9 (C-4) , 132.6 (C-1) , 122.7 (C-6) , 115.6 (C-2) , 114.3(C-5), 84.9 (C-7), 56.1 (C-8), 64.4 (C-9), $56.7 (3-OCH_3)$, $56.4 (7-OCH_3)$, 148.3 (C-3'), 146.0 (C-4'), 132.3 (C-1'), 121.3 (C-6'), 115.6 (C-2'), 111.8 (C-5'), 56.4 (3'-OCH₃) $_{\odot}$ 上述数据与文献[24]报道基本一致,因此鉴定化合 物 12 为赤式-2, 3-二-(4-羟基-3-甲氧基苯)-3-甲氧基丙醇。

2.2.13 化合物13

化合物 13 为黄色油状物; EI-MS: m/z 360[M]⁺,分子式为 $C_{20}H_{24}O_6$; 1H -NMR(500 MHz, CD_3Cl) δ : 1.87(1H, m, H-8'),2.04(1H, m, H-8),2.74(2H, d, J=10.0 Hz,H-7),3.56(1H, m, H-9'b),3.76(2H, m, H-9),3.81(1H, m, H-9'a),3.85(3H, s,3-OCH₃),3.88

 $(3H, s, 3'-OCH_3)$, 3.93 (1H, m, H-7'), 6.31 (1H, s, H-5), 6.60 (1H, s, H-2), 6.62 (1H, d, J=1.0 Hz, H-2'), 6.68 (1H, dd, J=7.5 Hz, 1.5 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5')。 $^{13}C-NMR$ ($125 MHz, CD_3C1$) 共出现 20 个碳信号, δ : 146.7 (C-3'), 144.9 (C-3), 144.2 (C-4'), 143.6 (C-4), 137.0 (C-1'), 132.7 (C-6), 127.6 (C-1), 122.4 (C-6'), 115.6 (C-5), 114.3 (C-5'), 111.4 (C-2'), 110.1 (C-2), 66.5 (C-9), 63.1 (C-9'), 56.0 ($3'-OCH_3$), 55.9 ($3-OCH_3$), 48.1 (C-7'), 48.0 (C-8'), 40.2 (C-8), 33.4 (C-7)。 上述数据与文献 $^{[25]}$ 报道基本一致,因此鉴定化合物 13 为异落叶松 脂醇。

2.2.14 化合物14

化 合 物 14 为 黄 色 油 状 物; EI-MS: m/z 360[M]⁺, 分子式为 C₂₀H₂₄O₆; ¹H-NMR (500 MHz, C_3D_6O) δ : 2.08 (1H, m, H-8'), 2.18 (1H, m, $H-7'\alpha$), 2.40 (1H, m, H-8), 2.60 (1H, m, $H-7'\beta$), 3.47 (1H, m, $H-9\alpha$), 3.54 (1H, m, $H-9'\alpha$), 3.66 (1H, m, $H-9'\beta$), 3.69 (3H, s, $3-OCH_3$), 3.70 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.82 (1H, m, $H-9\beta$), 4. 66 (1H, d, J=6.3 Hz, H-7), 6.53 (1H, J=7.8 Hz, H-5'), 6.54 (1H, dd, J=8.0 Hz, 2.0 Hz, H-6'), 6.67 (1H, d, J=5.5 Hz, H-5), 6.67 (1H, dd, J=10.5, 2.5 Hz, H-6), 6.71 (1H,d, J=1.5 Hz, H-2'), 6.82(1H, d, J=1.5 Hz, H-2) $_{\circ}$ ¹³C-NMR (125 MHz, C₃D₆O) 共出现 20 个碳信号, δ : 147.4 (C-4), 145.6 (C-3), 135.7 (C-1), 118.3 (C-6), 114.5 (C-5), 1109.3 (C-2), 82.4(C-7), 59.5(C-9), 55.3(3-OCH₃, 3'-OCH₃), 53.1 (C-8), 147.4 (C-4'), 144.8 (C-3'), 132.5 (C-1') , 121.0 (C-6') , 114.8 (C-5') , 112.1 (C-2') , 72.2 (C-9') , 42.6 (C-8') , 32.6(C-7')。上述数据与文献^[26]报道基本据一致, 因此鉴定化合物 14 为落叶松脂醇。

2.2.15 化合物15

化合物 15 为浅褐色油状物; EI-MS: m/z 362[M]⁺,分子式为 $C_{20}H_{26}O_6$; ¹H-NMR(500 MHz, CD_3OD) δ : 1.93(2H, m, H-8, H-8'), 2.58(2H, dd, J=11.6 Hz, 6.0 Hz, Hb-7, Hb-7'), 2.66(2H, dd, J=11.5 Hz, 6.0 Hz, Ha-7,Ha-7'), 3.62(4H, m, H-9, H-9'), 3.75(6H, s,

 2×-0 CH₃), 6.57 (2H, dd, J=6.5 Hz, 1.5 Hz, H-6, H-6'), 6.60 (2H, d, J=1.5 Hz, H-2, H-2'), 6.68 (2H, d, J=7.5 Hz, H-5, H-5'), 推断有1个三取代的苯环结构,此外还有甲氧基 信号。¹³C-NMR(125 MHz, CD3OD) 共出现10 个碳信号, δ: 148.8 (C-3, C-3'), 145.5 (C-4, C-4'), 133.9 (C-1, C-1'), 122.7 (C-6, C-6'), 115.7(C-5, C-5'), 113.3(C-2, C-2'), 62.1(C-9,C-9'), 56.2 (3-OCH₃, 3'-OCH₃), 44.1 (C-8, C-8'), 36.0 (C-7, C-7'), 其中148.8 (C-3, C-3'), 145.5 (C-4, C-4'), 133.9 (C-1, C-1'), 122.7 (C-6, C-6'), 115.8 (C-5, C-5'), 113.3 (C-2, C-2') 为两个对称苯环上的6个碳 信号, 62.11 (C-9, C-9') 为与羟基相连的两个 对称碳信号。上述数据与文献[27]报道基本一致, 因此鉴定化合物 15 为开环异落叶松脂醇。 2.2.16 化合物16

化合物16为无色油状物; EI-MS: m/z228[M]⁺, 分子式为 C₁₁H₁₆O₅; ¹H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.24 (3H, s, 7-OCH₃), 3.45 (1H, dd, J=8.5 Hz, 5.0 Hz, H-9b), 3.67(1H, dd, J=9.5Hz, 3.0Hz, H-9a), 3.80 (1H,td, J=8.5 Hz, 3.5 Hz, H-8), 3.87 (3H, s, $3-OCH_3$), 4.10(1H, d, J=7.5 Hz, H-7), 6.78(1H, d, J=7.5 Hz, H-7)dd, J=6.5 Hz, 1.0 Hz, H-5), 6.80 (1H, br s, H-2), 6.92 (1H, d, J=1.0 Hz, H-6), 推断存在丙三醇 结构、1个1,3,4三取代的苯环结构,此外还有2 个甲氧基信号。¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) 共 出现 10 个碳信号, δ : 149.4 (C-3), 147.8 (C-4), 131.8 (C-1), 121.9 (C-6), 116.3 (C-5), 111.1 (C-2), 85.9 (C-8), 77.4 (C-7), 64.2 (C-9) , 57.9 $(7-OCH_3)$, 57.8 $(3-OCH_3)$ \circ 上述数据与文献[28]报道基本一致,因此鉴定化合 物 16 为 threo-7-methoxysyringylglycerol。 化合物 7与化合物 16是两种异构体,两者区别在于,化 合物 16 的 H-7 和 H-8 的偶合常数值大于 7.0。 2.2.17 化合物17

化合物17为棕色粉末; EI-MS: m/z 212[M]⁺,分子式为 $C_{10}H_{12}O_5$; ¹H-NMR (500 MHz, C_3D_6O) δ : 3.66 (1H, dd, J=11.0 Hz, 4.0 Hz, Hb-9), 3.73 (1H, dd, J=10.5 Hz, 3.5 Hz, Ha-9), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 4.99 (1H, t, J=4.5 Hz, H-8), 6.82 (1H, d, J=8.5 Hz,

H-5),7.46(1H,d, J=2.0 Hz,H-2),7.51(1H,dd, J=8.0 Hz,2.0 Hz,H-6)。 13 C-NMR(125 MHz, $_3$ D₆O) δ :126.8(C-1),111.3(C-2),147.60(C-3),152.7(C-4),114.7(C-5),123.8(C-6),196.8(C-7),74.3(C-8),65.5(C-9),55.4(3-OCH3)。上述数据与文献 $^{[29]}$ 报道基本一致,因此鉴定化合物17为C-藜芦酰乙二醇。

2.2.18 化合物18

化合物 18 为无色油状物; EI-MS: m/z 390[M]⁺, 分子式为 C₂₁H₂₆O₇; ¹H-NMR (500 MHz, CD_3Cl) δ : 2.42 (1H, m, H-8'), 2.67 (1H, dd, J=11.5 Hz, 9.5 Hz, Hb-7), 2.76(1H, m, H-8), 2.93 (1H, dd, J=11.5 Hz, 4.0 Hz, Ha-7), 3.77 (1H, dd, J=7.0 Hz, 5.5 Hz, Hb-9), 3.84 (1H,dd, J=9.5, 6.0 Hz, Hb-9'), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃),3.91 (6H, s, 3'-OCH₃, 5'-OCH₃), 3.96 (1H, m, Ha-9'), 4.10 (1H, dd, J=7.0 Hz, 1.0 Hz, Ha-9), 4.80(1H, d, J=6.0 Hz, H-7'), 5.48(1H, s, 4'-OH), 5.51 (1H, s, 4-OH), 6.59 (2H, s, H-2', H-6'), 6.69 (2H, overlapped, H-2, H-6), 6.85 (1H, d, J=7.0 Hz, H-5) $_{\circ}$ 13 C-NMR (125 MHz, CD₃Cl) δ : 147.2 (C-3', C-5'), 146.7 (C-3), 144.1 (C-4), 134.2 (C-4'), 134.1 (C-1'), 132.4 (C-1), 121.3 (C-6), 114.5 (C-5), 111.3 (C-2), 102.5 (C-2', C-6') , 83.2 (C-7') , 73.1 (C-9) , 61.2 (C-9'), 56.5 (3'-OCH₃, 5'-OCH₃), 56.1 $(3-OCH_3)$, 52.8 (C-8'), 42.5 (C-8), 33.5 (C-7)。上述数据与文献^[30]报道基本一致,因 此鉴定化合物 18 为 5′-methoxylariciresinol。

2.2.19 化合物19

化合物 19 为无色油状物; EI-MS: m/z 362[M]⁺,分子式为 $C_{20}H_{26}O_{6}$; ¹H-NMR(500 MHz, $CD_{3}Cl$) δ : 1.57(2H, m, H-8, H-8'),2.68(2H,dd, J=11.5 Hz,5.51Hz,Hb-7,Hb-7'),2.77(2H,dd, J=11.5 Hz,6.5 Hz,Ha-7,Ha-7'),3.64(4H,m,H-9,H-9'),3.87(6H,s,2×OCH₃),6.57(2H,d, J=1.5 Hz,H-6,H-6'),6.65(2H,dd, J=5.0 Hz,1.5 Hz,H-2,H-2'),6.81(2H,dd, J=7.0 Hz,H-5,H-5')。¹³C-NMR(125 MHz, $CD_{3}Cl$)共出现10个碳信号, δ : 146.6(C-3,C-3'),143.9(C-4,C-4'),132.6(C-1,

C-1'), 121.8 (C-6, C-6'), 114.2 (C-5, C-5'), 111.5 (C-2, C-2'), 61.0 (C-9, C-9'), 56.0 (3-OCH₃, 3'-OCH₃), 44.0 (C-8, C-8'), 36.1 (C-7, C-7'), 其中 146.6 (C-3, C-3'), 143.9 (C-4, C-4'), 132.6 (C-1, C-1'), 121.8 (C-6, C-6'), 114.2 (C-5, C-5'), 111.5 (C-2, C-2')为两个对称苯环上的 6个碳信号, 61.0 (C-9, C-9')为与羟基相连的两个对称碳信号。上述数据与文献 [31-32] 报道基本一致, 因此鉴定化合物 19 为内消旋 – 裂环异落叶松树脂酚。

3 讨论

本文在前期课题组对多种五加科五加属植物研 究基础上,首次对藤五加茎的化学成分进行了系统 研究, 共分离鉴定出 19 个化合物, 包括苯丙素类 化合物 13 个(涵盖简单苯丙素类及木脂素类)、 甾体类化合物 2 个、脂肪酸类化合物 1 个、萜类化 合物1个、醇类化合物1个以及酚类物质1个。结 合本次试验结果及曾报道采用 HPLC 同时测定藤五 加茎中14种苯丙素类成分的含量[7],推测苯丙素 类化合物可能为藤五加茎的主要成分之一。已有药 理研究表明, 苯丙素类成分具有抗炎、抗氧化、抑 菌、止血及抗肿瘤等多种活性[7], 因其多样的生理 功能,在医药、化妆品及营养保健等领域展现出广 阔的应用前景[33]。后续本课题组将进一步深入研 究藤五加茎中苯丙素类成分, 并结合活性筛选揭示 其药效物质基础,以完善藤五加植物的相关研究。 传统应用上五加科植物均是用其根, 本研究为扩大 药用部位提供了试验依据。

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(第54卷, 五加科)[M].北京:科学出版,1978,54:100.
- 2 赵德化,方坤泉,马芳,等.藤五加药理作用实验观察[J]. 西北药学杂志, 1987, (1): 8-10. [Zhao DH, Fang KQ, Ma F, et al. Experimental observation of pharmacological action of pharmacological action of Acanthopanax leucorrhizus[J]. Northwest Pharm J, 1987, (1): 8-10.] https://www.cnki.com.cn/Article/ CJFDTOTAL-XBYZ198701004.htm.
- 3 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 科学技术出版社, 1999: 1256-1258.
- 4 Hu HB, Liang HP, Li HM, et al. Isolation, purification, characterization and antioxidant activity of polysaccharides from the stem barks of Acanthopanax leucorrhizus[J]. Carbohydr Polym,

- 2018, 196: 359-367. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.05.028.
- 5 Hu HB, Liang HP, Li HM, et al. Isolation, modification and cytotoxic evaluation of stilbenoids from Acanthopanax leucorrhizus[J]. Fitoterapia, 2018, 124: 167–176. DOI: 10.1016/ j.fitote. 2017.11.007.
- 6 冯胜,刘向前,朱晓东,等.四种五加果实的活性成分的HPLC 定量比较分析 [J]. 天然产物研究与开发,2011,23(3):498-503,529. [Feng S, Liu XQ, Zhu XD, et al. Quantitative analysis comparison of primary active ingredients in four species of Acanthopanax Miq. by HPLC[J]. Natural Product Research and Development, 2011, 23:498-503, 529.] DOI: 10.16333/j.1001-6880.2011.03.024.
- 7 肖珊, 罗姣, 许忠, 等. HPLC 法同时检测 16 种五加属植物中 14 种苯丙素类成分 [J]. 中草药, 2020, 51(14): 3791-3796. [Xiao S, Luo J, Xu Z, et al. Simultaneous determination of ten flavonoids contents in sixteen species of Acanthopanax plants by HPLC[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2020, 51(14): 3791-3796.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.14.025.
- 8 肖瑾,肖珊,许忠,等. HPLC 法同时检测 16 种五加属植物中 10 种黄酮类成分的含量 [J]. 中药材, 2020, 43(9): 2181–2188. [Xiao J, Xiao S, Xu Z, et al. Simultaneous determination of ten flavonoids contents in sixteen species of Acanthopanax Miq by HPLC[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2020, 43(9): 2181–2188.] DOI: 10.13863/j.issn1001-4454.2020.09.021.
- 9 Luo J, Liu XQ, Geon-ho LEE, et al. Inhibition of LPS-induced expression of iNOS and COX-2 on extracts of Acanthopanax leucorrhizus (Oliv.) Harms stems[J]. Food Sci. Technol, 2022: 1-7. https://doi.org/10.1590/fst.06122.
- 10 Su PB, Bao YW, Yun J. Two new monoterpene glycosides from Doellingeria scaber[J]. Chinese Chemical Letters, 2009, 20(2): 184–186. DOI: 10.1016/j.cclet.2008.10.033.
- 11 罗姣,张斌贝,杨阳,等.基于 α-葡萄糖苷酶抑制活性导向下三叶五加茎的化学成分研究 [J]. 中药材, 2020, 43(6): 1373–1378. [Luo J, Zhang BB, Yang Y, et al. Chemical constituents from the stem of Acanthopanax trifoliatus based on the bioactivity guided of α-glucosidase inhibitory activity[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2020, 43(6): 1373–1378.] DOI: 10.13863/j.issn1001-4454.2020.06.017
- 12 孙凤娇, 李振麟, 钱士辉, 等. 干姜化学成分研究 [J]. 中国野生植物资源, 2016, 35(5): 20-24, 60. [Sun FJ, Li ZL, Qian SH, et al. Chemical constituents of rhizomes of dried Zingiber officinale[J]. Chinese Wild Plant Resources, 2016, 35(5): 20-24, 60.] DOI: 10.3969/j.issn.1006-9690.2016.05.005.
- 13 吴博,马跃平,袁久志,等.土茯苓化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(2): 116-119. [Wu B, Mang YP, Yuan JZ, et al. Isolation and identification of chemical constituents from stems of *Smilax glabra* Roxb.[J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2010, 27(2): 116-119.] DOI: 10.3969/ j.issn.1005-0108.2004.05.009.
- 14 何康, 伍天苔, 范琳琳, 等. 大落新妇化学成分的研究 [J]. 中成 药, 2021, 43(1): 105–110. [He K, Wu TT, Fan LL, et al. Chemical constituents from Astilbe grandis[J]. Chinese Traditional Patent

- Medicine, 2021, 43(1): 105–110.] DOI: 10.3969/j.issn.1001–1528. 2021.01.021.
- 15 张楷承,姚芳,曹雨诞,等.京大戟的化学成分分离及其对斑马鱼胚胎的毒性 [J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(16):21-27. [Zhang KC, Yao F, Cao YD, et al. Chemical constituents of Euphorbia pekinensis and its toxicity to embryo of zabrafish[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2018, 24(16): 21-27.] DOI: 10.13422/j.cnki.syfjx.20181114.
- 16 冯卫生, 张靖柯, 宋楷, 等. —年蓬全草的化学成分研究 [J]. 中 药 材, 2018, 41(4): 868-871. [Feng WS, Zhang JK, Song K, et al. Chemical constituents of Erigeron annuus herbs[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2018, 41(4): 868-871.] DOI: 10.13863/j.issn1001-4454.2018.04.019.
- 17 刘娟, 刘艳, 黄相中, 等. 云南楤木的化学成分研究 [J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2016, 25(4): 301-305. [Liu J, Liu Y, Huang XZ, et al. Astudy of the chemical constituents of *Araliathom sonii* Seem.[J]. Journal of Yunnan University of Nationalities (Natural Sciences Edition), 2016, 25(4): 301-305.] DOI: 12.3969/j.issn.1672-8513.2016.04.002.
- 18 杨竹雅, 卫莹芳, 周志宏, 等. 厚朴叶中具血管活性作用部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(3): 260-264. [Yang ZY, Wei YF, Zhou ZH, et al. Chemical constituents infractions with vasoactive activity from leaves of Magnolia officinalis[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2013, 44(3): 260-264.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.
- 19 高莉,田华,吕培军,等.乌柏叶化学成分研究[J].中国中药 杂志,2015,40(8): 1518-1522. [Gao L, Tian H, Lyu PJ, et al. Chemical constituents of Sapium sebiferum leaves[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2015, 40(8): 1518-1522.] DOI: 10.4268/cjcmm20150818.
- 20 李碧君,刘瑶,王峰.安息香的化学成分研究[J].中国药房, 2016, 27(15): 2095-2097. [Li BJ, Liu Y, Wang F. Study on the chemical constituents in Styrax tonkinensis[J]. China Pharmacy, 2016, 27(15): 2095-2097.] DOI: 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.15.26.
- 21 蒋思绒,王路雅,贾雯靖,等. 唐古特白刺果实酚酸类化学成分及 α-葡萄糖苷酶抑制活性研究 [J]. 中草药, 2023, 54(6): 1719–1727. [Jiang SR, Wang LY, Jia WJ, et al. Study on phenolic acids and α-glucosidase inhibitory activity of Nitraria tangutorum fruit[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2023, 54(6): 1719–1727.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.06.003.
- 22 周咏梅,汤琤,张思访.云实的酚性化学成分研究[J]. 中国 药 学 杂 志, 2019, 54(20): 1660–1663. [Zhou YM, Tang Z, Zhang SF. Phenolic constituents from Caesalpinia decapetala[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2019, 54(20): 1660–1663.] DOI: CNKI:SUN:ZGYX.0.2019–20–005.
- 23 杨炳友, 杨春丽, 刘艳, 等. 洋金花根中苯丙素类化学成分研究 [J]. 中 草 药, 2017, 48(14): 2820–2826. [Yang BY, Yang CL, Liu Y, et al. Phenylpropanoids from roots of Daturae flos[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2017, 48(14): 2820–2826.] DOI: 10.7501/j.issn.0253–2670.2017.14.003.
- 24 黄鹰,常睿洁,金慧子,等.观光木酚性成分研究[J].天然产物研究与开发,2012,24(2):176-178,198.[Huang Y, Chang RJ,

- Jin HZ, et al. Phenolic constituents from Tsoongiodendron odorum Chun[J]. Natural Product Research and Development, 2012, 24(2): 176–178, 198.] DOI: 10.16333/j.1001–6880.2012.02.009.
- 25 陈亮,王磊,张庆文,等. 黄连非生物碱类化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2012,37(9): 1241-1244. [Chen L, Wang L, Zhang QW, et al. Non-alkaloid chemical constituents from Coptis chinensis[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2012, 37(9): 1241-1244.] DOI: 10.4268/cjcmm20120915.
- 26 杜冬生,秦艳,程志红,等.紫花地丁的化学成分研究 [J]. 中草药,2018,49(9):2007-2012. [Du DS, Qin Y, Cheng ZH, et al. Chemical constituents of Viola yedoensis[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2018, 49(9): 2007-2012.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.09.005.
- 27 戴冕,付辉政,周志强,等.广东紫珠化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(9): 2013–2018. [Dai M, Fu HZ, Zhou ZQ, et al. Study on chemical constituents of Callicarpa kwangtungensis[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2018, 49(9): 2013–2018.] DOI: 10.7501/j.issn.0253–2670.2018.09.006.
- 28 张婷婷,吴佳妮,安妮,等.海南核果木中苯丙素类化学成分的分离与鉴定[J]. 中国药物化学杂志,2015,25(5):393-396. [Zhang TT, Wu JN, An N, et al. Isolation and structural identification of the phenylpropanoids from *Drypetes hainanensis* Merr.[J]. Chinese Journal of Medicinal Chemistry, 2015, 25(5):393-396.] DOI: 10.14142/j.cnki.cn21-1313/r.2015.05.012.
- 29 夏召,张海新,许天启,等.苍耳子中苯丙素类化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2021, 56(1): 13-22. [Xia Z, Zhang HX, Xu TQ, et al. Phenylpropanoids from fruits of Xanthium sibiricum[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2021, 56(1): 13-22.] DOI: 10.11669/cpj.2021.01.003.
- 30 李小珍, 晏永明, 庄小翠, 等. 云南寻甸产臭参中化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(11): 1858–1866. [Li XZ, Yan YM, Zhuang XC, et al. Compounds from Codonopsis pilosula produced in Xundian of Yunnan province[J]. Natural Product Research and Development, 2017, 29(11): 1858–1866.] DOI: 10.16333/j.1001–6880.2017.11.008.
- 31 刘波,刘明韬,甘茂罗,等.瑶山润楠根的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(9): 1227-1231. [Liu B, Liu MT, Gan ML, et al. Chemical constituents from roots of Machilus yaoshansis[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2012, 37(9): 1227-1231.] DOI: 10.4268/cjcmm20120912.
- 32 AgrawalPK, RastogiRP. Two lignans from Cedrus deodara[J]. Phytochemistry, 1982, 21(6): 1459–1461. DOI: 10.1016/0031–9422(82)80172–6.
- 33 李凯薇, 庄以彬, 唐俊, 等. 植物苯丙素类天然产物生物合成研究进展[J]. 中国科学: 生命科学, 2025, 55(4): 647–660. [Li KW, Zhuang YB, Tang J, et al. Research progress on the biosynthesis of plant phenylpropanoids (in Chinese)[J]. Scientia Sinica Vitae, 2025, 55(4): 647–660.] DOI: 10.1360/SSV-2024-0029

收稿日期: 2025 年 05 月 15 日 修回日期: 2025 年 07 月 10 日本文编辑: 钟巧妮 李 阳