

土茯苓中2个新化学成分

彭财英, 程 双, 熊艳芬, 刘建群, 黄慧莲, 舒积成*

(江西中医药大学, 江西 南昌 330004)

摘要: 采用大孔树脂柱色谱、硅胶柱色谱、凝胶色谱及半制备液相色谱分离技术, 对土茯苓 *Smilax glabra* Roxb. 乙酸乙酯部位化学成分进行了系统的分离纯化。结合分离单体化合物的理化性质, 通过MS、NMR和CD等波谱数据鉴定其结构。从土茯苓乙酸乙酯部位中分离得到20个化合物, 包括10个黄酮(1、3~11)、8个酚类(2、12~18)和2个呋喃衍生物(19、20), 分别鉴定为土茯苓苷A(1)、土茯苓酮A(2)、5-羟基-3',4',7-三甲氧基二氢黄酮(3)、柚皮素(4)、槲皮素-7-*O*- α -L-鼠李糖苷(5)、新落新妇苷(6)、新异落新妇苷(7)、异落新妇苷(8)、圣草素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(9)、柚皮素-7-*O*- α -L-鼠李糖苷(10)、山柰酚-3-*O*-[4''''-*O*-乙酰基- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 6)]- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)]- β -D-吡喃葡萄糖苷(11)、5-羟基麦芽酚(12)、3,4,5-三甲氧基苯基-1-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(13)、2-(3',4'-二羟基苯基)-1,3-苯并二氧戊环-5-甲醛(14)、kompasinol A(15)、icariol A₂(16)、顺式白藜芦醇(17)、反式白藜芦醇(18)、flufuran(19)和5-羟甲基糠醛(20)。化合物1、2为新化合物, 3~5、9~12、14、19和20均首次从该植物中分离得到。通过抑制一氧化氮(NO)生成实验, 评价新化合物1和2抗炎活性, IC₅₀值分别为56.8和29.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

关键词: 土茯苓; 化学成分; 土茯苓苷A; 土茯苓酮A; 抗炎活性

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2022)06-1855-08

Two new compounds from *Smilax glabra* Roxb.

PENG Cai-ying, CHENG Shuang, XIONG Yan-fen, LIU Jian-qun, HUANG Hui-lian, SHU Ji-cheng*

(Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

Abstract: Twenty compounds were isolated from the ethyl acetate extract of *Smilax glabra* by using various chromatographic techniques, including macroreticular resin, silica gel, Sephadex LH-20 and semi-preparative HPLC. Their structures were elucidated by physicochemical properties, MS and spectroscopic data. These compounds were elucidated as glabraside A (1), glabraone A (2), 5-hydroxy-3',4',7-trimethoxy-flavanone (3), naringenin (4), quercetin 7-*O*- α -L-rhamnoside (5), neoastilbin (6), neoisoastilbin (7), isoastilbin (8), eriodictyol-7-*O*- β -D-glucopyranoside (9), naringenin-7-*O*- α -L-rhamnoside (10), kaempferol 3-*O*-[4''''-*O*-acetyl- α -L-rhamnosyl-(1 \rightarrow 6)]- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]- β -D-glucopyranoside (11), 5-hydroxymaltol (12), 3,4,5-trimethoxyphenyl-1-*O*- β -D-glucopyranoside (13), 2-(3',4'-dihydroxyphenyl)-1,3-benzodioxole-5-aldehyde (14), kompasinol A (15), (+)-syringaresinol (16), *cis*-resveratrol (17), *trans*-resveratrol (18), flufuran (19) and 5-hydroxymethyl-furaldehyde (20). Two new compounds (1 and 2) showed inhibitory activity toward nitric oxide (NO) production, with IC₅₀ values of 56.8 and 29.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively.

Key words: *Smilax glabra*; chemical constituent; glabraside A; glabraone A; anti-inflammatory activity

土茯苓药材为百合科 Liliaceae 菝葜属 (*Smilax*) 光

叶菝葜植物 (*Smilax glabra* Roxb.) 干燥根茎, 可药食两用, 无不良反应^[1]。《本草纲目》、《本草蒙筌》、《本草真论》及《本草正义》等多部古籍均有土茯苓解重金属汞中毒的记载, 分析了其中医病机, 并论述了其机制^[2-5]。有关土茯苓解重金属中毒的现代药理研究也有部分报

收稿日期: 2021-11-18; 修回日期: 2021-12-28.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81760721, 82160660); 江西省自然科学基金资助项目 (20212ACB206006).

*通讯作者 Tel: 86-791-87118658, E-mail: shujc210@jxutcm.edu.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2021-1646

道,显示土茯苓对重金属引发的体内氧化应激损伤具有保护作用^[6-8]。《中国药典》2020版一部记载土茯苓功效有解毒、除湿、通利关节,用于梅毒及汞中毒所致的肢体拘挛、筋骨疼痛^[9],从法典的角度肯定了土茯苓解重金属汞中毒的功效。然而,土茯苓解重金属毒的物质基础研究目前几乎空白。据以上述现状,本课题组选择汞和铅为重金属代表,对土茯苓解其毒的药效物质基础进行相关研究。前期研究显示,土茯苓的乙酸乙酯化学部位为解毒的活性部位,进而对乙酸乙酯有效部分进行系统的化学成分研究^[10]。本文报道从中分离鉴定出的20个化合物,包括10个黄酮(1、3~11)、8个酚类(2、12~18)和2个呋喃衍生物(19、20),结构见图1。化合物1、2为新化合物,3~5、9~12、14、19和20均首次从该植物中分离得到。新化合物1和2具有一定的抗炎活性,IC₅₀值分别为56.8和29.5 μmol·L⁻¹。

结果与讨论

1 结构鉴定

化合物1 黄色粉末(甲醇),溶于甲醇,AlCl₃反应呈阳性,提示化合物可能为黄酮类化合物。UV显示黄酮特征吸收(210、285、326 nm),进一步验证了上述推论。HR-ESI-MS [M+H]⁺ *m/z* 785.251 6 (计算值785.250 4),确定化合物分子式为C₃₅H₄₄O₂₀,不饱和度为13。在¹H NMR中(表1),显示两个邻位偶合的芳香质子[6.38 (1H, d, 1.5 Hz)、6.18 (1H, d, 1.5 Hz)],归属为黄酮A环H-6和H-8;显示AA'BB'耦合系统的4个芳

香质子[8.01 (2H, d, 8.5 Hz)、6.88 (2H, d, 8.5 Hz)],归属为黄酮B环H-2',6'和H-3',5',提示化合物为山柰酚衍生物;显示鼠李糖C-6特征的甲基信号[1.07 (3H, d, 6.0 Hz)];还显示1个乙基片段[1.16 (3H, t, 7.0 Hz)、3.59 (2H, q, 7.0 Hz)]。在¹³C NMR中(表1),显示35个碳,其中包括15个黄酮母核碳信号、3个糖端基碳信号、14个连氧碳信号、1个归属于鼠李糖C-6位特征甲基信号(δ_c 18.0)及1个乙基片段(δ_c 18.5和58.6),提示化合物1为具乙基取代的黄酮三糖苷衍生物。再根据糖残基的化学位移,三糖应由2个葡萄糖和1个鼠李糖组成,并参照文献^[11]水解后,GC-MS分析验证了上述结论。通过上述分析,化合物1的核磁共振谱数据与已知化合物11(山柰酚3-O-[4''''-O-乙酰基-α-L-鼠李糖基-(1→6)]-[β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)]-β-D-吡喃葡萄糖苷)^[12]的数据非常相似,不同的是化合物11的鼠李糖C-4连接乙酰基消失,而由乙基取而代之,高分辨质谱同样支持了上述推论。根据HMBC谱(图2)推测糖与苷元、糖与糖和乙基的连接位置:葡萄糖端基氢[5.34 (H-1'')]与黄酮C-3(134.9)有远程耦合,提示内端葡萄糖单元连接在C-3;鼠李糖端基氢[4.46 (H-1''')]与内端葡萄糖C-6''(68.3)有相关,提示鼠李糖连接在内端葡萄糖的C-6''位;末端葡萄糖端基氢[4.76 (H-1''')]与内端葡萄糖C-2''(82.1)相关,提示末端葡萄糖连接于内端葡萄糖的C-2;另外,乙基的亚甲基质子(3.59)与鼠李糖C-4''''(74.9)相关,鼠李糖H-4''''(4.70)与乙基连氧碳(58.6)有相关,提示乙基与鼠李糖C-4相连。综

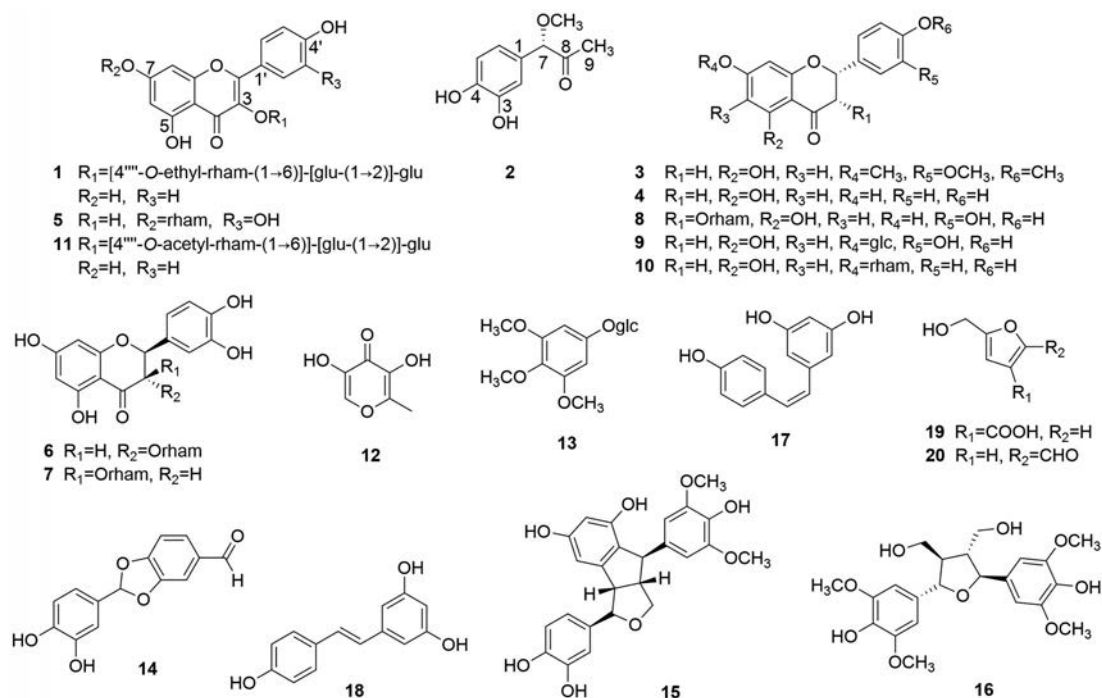
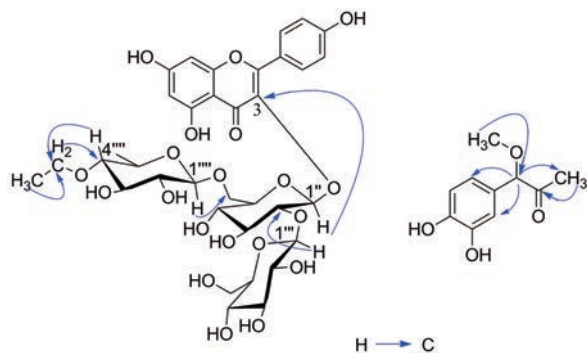


Figure 1 Structures of compounds 1–20

Table 1 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) and ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) spectral data of compounds **1** and **2**

1			2		
No.	δ_{C}	δ_{H}	NO.	δ_{C}	δ_{H}
1	-	-	1	128.3	-
2	158.6	-	2	116.5	6.74 (d, $J = 1.9$ Hz)
3	134.9	-	3	147.1	-
4	179.4	-	4	146.9	-
5	163.1	-	5	115.3	6.75 (d, $J = 8.0$ Hz)
6	101.3	6.38 (d, $J = 1.5$ Hz)	6	120.6	6.69 (dd, $J = 1.9, 8.0$ Hz)
7	166.0	-	7	89.8	4.64 (s)
8	95.0	6.18 (d, $J = 1.5$ Hz)	8	208.4	-
9	159.5	-	9	25.7	2.03 (s)
10	104.6	-	OCH_3	56.8	3.27 (s)
1'	123.0	-			
2'	132.5	8.01 (d, $J = 8.5$ Hz)			
3'	116.4	6.88 (d, $J = 8.5$ Hz)			
4'	161.6	-			
5'	116.4	6.88 (d, $J = 8.5$ Hz)			
6'	132.5	8.01 (d, $J = 8.5$ Hz)			
glc-1''	100.1	5.34 (d, $J = 8.0$ Hz)			
2''	82.1	3.72 (t, $J = 8.0$ Hz)			
3''	77.9	3.57-3.61 (m)			
4''	71.5	3.57-3.61 (m)			
5''	77.0	3.57-3.61 (m)			
6''	68.3	3.77-3.79 (m)			
		3.69-3.73 (m)			
glc-1'''	105.9	4.76 (d, $J = 7.0$ Hz)			
2'''	75.5	3.37-3.40 (m)			
3'''	78.4	3.28-3.46 (m)			
4'''	72.2	3.28-3.46 (m)			
5'''	78.0	3.28-3.46 (m)			
6'''	62.7	3.77-3.79 (m)			
		3.23-3.25 (m)			
rha-1''''	102.3	4.46 (br s)			
2''''	69.8	3.28-3.46 (m)			
3''''	71.4	3.28-3.46 (m)			
4''''	74.9	4.70-4.73 (m)			
5''''	69.8	3.28-3.46 (m)			
6''''	18.0	1.07 (d, $J = 6.0$ Hz)			
CH_2CH_2	18.5	1.16 (t, $J = 7.0$ Hz)			
CH_2CH_2	58.6	3.59 (q, $J = 7.0$ Hz)			

**Figure 2** Key HMBC spectra of compounds **1** and **2**

上分析, 化合物 **1** 鉴定为 kaempferol-3-*O*-[4''''-*O*-ethyl- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1-6)]-[β -*D*-glucopyranosyl-(1-2)]- β -*D*-glucopyranoside, 确定为新化合物, 命名为土茯苓萜 A。

化合物 **2** 白色无定形粉末, 溶于甲醇。[α]_D²⁰

-22.8 (c 0.25, MeOH); HR-ESI-MS [$\text{M}+\text{Na}$]⁺ m/z = 219.062 6 (计算值 219.063 3); UV (MeOH) λ_{max} : 215, 285 nm, 确定化合物分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, 不饱和度为 5。 ^1H NMR (表 1) 显示具 ABX 耦合的 3 个芳香质子: δ_{H} 6.74 (d, 1.9 Hz)、6.75 (d, 8.0 Hz)、6.69 (dd, 1.9, 8.0 Hz), 提示化合物具苯环 1、3、4 三取代。另外, 显示 1 个甲基质子信号 δ_{H} 2.03 (3H, s) 及 1 个甲氧基质子信号 δ_{H} 3.27 (3H, s)。在 ^{13}C NMR 谱中 (表 1), 显示 10 个碳信号, 包括 6 个芳香碳信号 δ_{C} 128.3、116.5、147.1、146.9、115.3、120.6, 一个羰基碳信号 δ_{C} 208.4, 1 个连氧碳信号 δ_{C} 89.8, 1 个甲基碳信号 δ_{C} 25.7 和 1 个甲氧基碳信号 δ_{C} 56.8, 提示化合物为具甲氧基取代的苯丙素衍生物。甲氧基取代在 C-7 位及羰基碳为 C-8 由 HMBC 谱推定 (图 2): OCH_3 (δ_{H} 3.27) 与 C-7 (δ_{C} 89.8) 有远程相关, δ_{H} H-7 (4.64) 与 C-1 (δ_{C} 128.3)、C-2 (δ_{C} 116.5)、C-6 (δ_{C}

120.6)、C-8 (δ_c 208.4)、C-9 (δ_c 25.7) 和甲氧基 (δ_c 56.8) 有远程相关。根据以上结果分析, 化合物平面结构为 1-(3,4-二羟基苯基)-1-甲氧基丙烷-2-酮。化合物 **2** 的立体构型通过测定 CD 与理论计算进行比较 (图 3), 与 S 构型一致, 故化合物 **2** 鉴定为 7S-(3,4-二羟基苯基)-1-甲氧基丙烷-2-酮, 确定为新化合物, 命名为土茯苓酮 A。

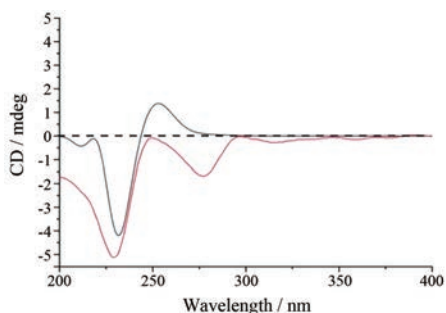


Figure 3 Calculated (—) and experimental ECD (—) spectra of compound **2**

2 抗炎活性

采用抑制一氧化氮 (NO) 生成实验, 评价新化合物 **1** 和 **2** 的抗炎活性。化合物 **1** 和 **2** 的 IC_{50} 值分别为 56.8 和 $29.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (阳性药 *N*-monomethyl-larginine, IC_{50} 值为 $9.8 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 提示化合物显示一定的抗炎活性。

实验部分

LCQ DECAXP plus 质谱仪 (美国 Thermo 公司); Bruker AM 600 MHz 型核磁共振仪 (TMS 为内标, 瑞士 Bruker 公司); LC 3000 I 型高效液相色谱仪 (北京钢臣科技有限公司); 薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司); 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 大孔树脂 AB-8 (东鸿化工有限公司); ODS 柱色谱材料和 C18 半制备型色谱柱 (日本 YMC 公司); N-1100 型旋转蒸发器 (东京理化仪器有限公司); BSZ-100 型自动部分收集器 (上海沪西分析仪器厂); BS224S 型电子天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司)。水为超纯水。试剂均为分析纯或色谱纯 (西陇科学股份有限公司)。

土茯苓药材购自广西壮族自治区玉林市, 经江西中医药大学付小梅教授鉴定为百合科植物光叶菝葜 [*Smilax glabra* Roxb.] 的干燥根茎, 凭证标本 (20190225) 收藏于江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室。

1 提取分离

将干燥的土茯苓 (22.5 kg) 碎成小块, 用 80% 乙醇回流提取 3 次 (3、2、2 h), 合并提取液并回收溶剂, 得干浸膏 (3.74 kg), 将 3 kg 浸膏加入适量水溶解, 再用石油

醚、乙酸乙酯、正丁醇依次萃取, 得到石油醚部位 89 g, 乙酸乙酯部位 848 g, 正丁醇部位 539 g。前期研究结果显示, 乙酸乙酯部位是土茯苓解 Pb 毒作用的有效部位, 故选取乙酸乙酯部位进行系统的化学成分研究。取乙酸乙酯部位 800 g 经大孔树脂 AB-8, 依次以 3 倍柱体积的纯水、30% 乙醇、60% 乙醇、95% 乙醇溶剂梯度洗脱, 得水部位 70 g, 30% 乙醇部位 241 g, 60% 乙醇部位 370 g, 95% 乙醇部位 82 g。取 30% 乙醇洗脱部位 241 g, 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 薄层色谱检测, 合并得到 13 个部分 Fr.T1~T13。Fr.T5 (1.5 g) 利用 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 进行分离, TLC 指导合并后得到 3 个流分 Fr.T5.1~5.3, Fr.T5.1 (201 mg) 再经半制备 HPLC (甲醇-水, 20:80) 得到化合物 **1** (2.5 mg, $t_R = 13.1$ min)。Fr.T6 (1.0 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 分离, TLC 指导合并后得到 3 个流分 Fr.T6.1~6.3。Fr.T6.1 (105 mg) 经重结晶 (甲醇) 得到化合物 **12** (12.4 mg), Fr.T6.2 (96 mg) 经半制备 HPLC (甲醇-水, 25:75) 得到化合物 **4** (16.8 mg, $t_R = 20.4$ min)。Fr.T8 (2.3 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 分离, TLC 指导合并后得到 2 个流分 Fr.T8.1~8.2。Fr.T8.1 (112 mg) 经半制备 HPLC (甲醇-水, 30:70) 得到化合物 **3** (3.5 mg, $t_R = 23.6$ min)。Fr.T9 (3.2 g) 用硅胶柱色谱进行分离, 二氯甲烷-甲醇 (15:1→8:1) 为洗脱剂进行洗脱, 得 12 个流分 Fr.T9.1~9.12, Fr.T9.2 (207 mg) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 分离, 得到 5 个流分 Fr.T9.2.1~9.2.5, Fr.T9.2.4 (82 mg) 经半制备 HPLC (甲醇-水, 13:87) 得到化合物 **13** (9.3 mg, $t_R = 9.7$ min)。Fr.T10 (1.9 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 进行分离, TLC 指导合并后得到 3 个流分 Fr.T10.1~10.3。Fr.T10.1 (458 mg) 再经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 进行分离, 得到 5 个流分 Fr.T10.1.1~10.1.5。Fr.T10.1.5 (228 mg) 经半制备 HPLC (甲醇-水, 25:75) 得到化合物 **14** (109 mg, $t_R = 17.4$ min)。Fr.T11 (2.5 g) 利用 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 进行分离, 得到 8 个流分 Fr.T11.1~11.8。Fr.T11.6 (66 mg) 经过半制备 HPLC (甲醇-水, 24:76) 得到化合物 **15** (23.3 mg, $t_R = 28.7$ min)。Fr.T12 (3.7 g) 利用 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 进行分离, 得到 9 个流分 Fr.T12.1~12.9。Fr.T12.4 (404 mg) 用反相硅胶柱色谱进行分离, 以 30% 甲醇进行洗脱, 得到 10 个流分 Fr.T12.4.1~12.4.10。Fr.T12.4.3 (98 mg) 经半制备 HPLC (甲醇-水, 15:85) 得到化合物 **19** (6.1 mg, $t_R = 7.8$ min); Fr.T12.6 (125 mg) 利用 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 进行分离, 得到化合物 **2** (14 mg); Fr.T12.7 (95 mg) 利用 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 进行分离, 得到化合物 **11** (9 mg)。Fr.T13 (1.9 g) 经过

重结晶(甲醇)后得到化合物落新妇苷(109.6 mg); Fr.T13母液再经半制备HPLC(乙腈-0.1%甲酸水, 19:81)得到化合物**6**(35.0 mg)、**7**(58.9 mg)、**8**(21.0 mg)。Fr. T14(687 mg)经半制备HPLC(甲醇-水, 48:52)得到化合物**5**(5.6 mg, $t_R = 17.5$ min)和**9**(6.4 mg, $t_R = 20.4$ min)。取60%乙醇洗脱部位370 g, 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇(100:0→0:100)梯度洗脱, 薄层色谱检测, 合并得到21个部分Fr.S1~S21。Fr.S8(2.4 g)通过重结晶(甲醇)得到化合物**10**(156.0 mg), 剩余母液经过半制备HPLC(甲醇-水, 15:85)得到化合物**20**(3.7 mg, $t_R = 11.2$ min)。Fr.S15(1.1 g)经过半制备HPLC(甲醇-水, 35:65)得到化合物**16**(2.7 mg, $t_R = 23.3$ min)、**17**(8.9 mg, $t_R = 31.6$ min)、**18**(3.1 mg, $t_R = 34.8$ min)。

2 结构鉴定

化合物1 黄色粉末(甲醇), $[\alpha]_D^{20} -39.8$ (c 0.16, MeOH); UV(MeOH) λ_{max} : 210, 285, 326 nm; HR-ESI-MS $[M+H]^+$ $m/z = 785.2516$ (计算值785.2504), 分子式 $C_{35}H_{44}O_{20}$ 。 1H NMR (600 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) 数据见表1。

化合物2 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{20} -22.8$ (c 0.25, MeOH); UV(MeOH) λ_{max} : 215, 285 nm; HR-ESI-MS $[M+Na]^+$ $m/z = 219.0626$ (计算值219.0633), 分子式 $C_{10}H_{12}O_4$ 。 1H NMR (600 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) 数据见表1。

化合物3 淡黄色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 331.1 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{18}H_{18}O_6$ 。 1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_H : 6.77 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.68 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.63 (1H, dd, $J = 2.1, 8.2$ Hz, H-6'), 5.93 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.90 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.18 (1H, dd, $J = 12.8, 3.4$ Hz, H-62), 3.90 (3H, s, OCH_3 -7), 3.86 (3H, s, OCH_3 -3'), 3.80 (3H, s, OCH_3 -4'), 3.22 (1H, dd, $J = 16.8, 12.6$ Hz, H-3a), 3.05 (1H, dd, $J = 16.8, 3.4$ Hz, H-3b)。以上数据对照文献^[13], 鉴定化合物**3**为5-羟基-3', 4', 7-三甲氧基二氢黄酮。

化合物4 亮白色无定形粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 273.1 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{15}H_{13}O_5$ 。 1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.30 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3', 5'), 5.89 (1H, br s, H-6), 5.88 (1H, br s, H-8), 5.31 (1H, dd, $J = 13.0, 2.5$ Hz, H-2), 3.09 (1H, dd, $J = 17.0, 13.0$ Hz, H-3a), 2.67 (1H, dd, $J = 17.0, 2.5$ Hz, H-3b)。以上数据对照文献^[14], 鉴定化合物**4**为柚皮素。

化合物5 黄色无定形粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 449.1 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{21}H_{20}O_{11}$ 。 1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_H : 6.88 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.76 (1H, dd,

$J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6'), 6.70 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.29 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.28 (1H, br s, H-1''), 1.23 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_C : 149.5 (C-2), 137.8 (C-3), 177.4 (C-4), 161.4 (C-5), 101.2 (C-6), 162.9 (C-7), 95.7 (C-8), 157.5 (C-9), 105.8 (C-10), 123.0 (C-1'), 116.7 (C-2'), 146.3 (C-3'), 149.2 (C-4'), 116.6 (C-5'), 121.4 (C-6'), 100.4 (C-1''), 71.6 (C-2''), 72.0 (C-3''), 72.7 (C-4''), 71.0 (C-5''), 17.9 (C-6'')。以上数据对照文献^[15], 鉴定化合物**5**为槲皮素7-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物6 灰绿色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 451.3 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{21}H_{22}O_{11}$ 。 1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_H : 6.98 (1H, s, H-2'), 6.81 (2H, s, H-5', 6'), 5.91 (1H, br s, H-8), 5.88 (1H, br s, H-6), 5.16 (1H, br s, H-1''), 4.96 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-2), 4.63 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-3), 4.03 (1H, br s, H-2''), 3.40 (1H, dd, $J = 2.9, 9.5$ Hz, H-3''), 3.20 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-4''), 2.28 (1H, dq, $J = 6.2, 9.5$ Hz, H-5''), 0.90 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_C : 83.7 (C-2), 77.0 (C-3), 197.7 (C-4), 165.5 (C-5), 97.6 (C-6), 168.8 (C-7), 96.4 (C-8), 164.3 (C-9), 102.9 (C-10), 130.1 (C-1'), 116.4 (C-2'), 146.6 (C-3'), 147.5 (C-4'), 115.6 (C-5'), 121.1 (C-6'), 102.1 (C-1''), 72.0 (C-2''), 72.0 (C-3''), 73.5 (C-4''), 70.4 (C-5''), 18.0 (C-6'')。以上数据对照文献^[16], 鉴定化合物**6**为新落新妇苷。

化合物7 淡绿色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 451.3 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{21}H_{22}O_{11}$ 。 1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_H : 6.98 (1H, s, H-2'), 6.85 (1H, dd, $J = 1.6, 8.2$ Hz, H-6'), 6.83 (1H, dd, $J = 1.6, 8.2$ Hz, H-5'), 5.93 (1H, br s, H-6), 5.90 (1H, br s, H-8), 5.33 (1H, br s, H-2), 4.23 (1H, br s, H-3), 4.05 (1H, br s, H-1''), 3.70 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3''), 3.51 (1H, br s, H-2''), 3.33 (1H, overlap, H-4''), 3.30 (1H, overlap, H-5''), 0.92 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_C : 82.3 (C-2), 78.4 (C-3), 193.9 (C-4), 166.1 (C-5), 97.4 (C-6), 168.8 (C-7), 96.2 (C-8), 164.5 (C-9), 102.6 (C-10), 128.6 (C-1'), 116.3 (C-2'), 146.4 (C-3'), 146.8 (C-4'), 115.3 (C-5'), 119.6 (C-6'), 102.2 (C-1''), 71.6 (C-2''), 72.1 (C-3''), 73.8 (C-4''), 70.6 (C-5''), 17.6 (C-6'')。以上数据对照文献^[16], 鉴定化合物**7**为新异落新妇苷。

化合物8 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 451.3 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{21}H_{22}O_{11}$ 。 1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_H : 6.94 (1H, s, H-2'), 6.83 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5'), 6.80 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-6'), 5.98 (1H, br s, H-6), 5.92 (1H, br s, H-8), 5.42 (1H, br s, H-2), 4.96 (1H, br s, H-1''),

4.18 (1H, br s, H-3), 3.67 (1H, br s, H-2''), 3.52 (1H, m, H-3''), 3.20 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-4''), 2.46 (1H, m, H-5''), 0.93 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 82.2 (C-2), 75.7 (C-3), 194.4 (C-4), 166.3 (C-5), 97.5 (C-6), 168.9 (C-7), 96.3 (C-8), 164.6 (C-9), 101.9 (C-10), 128.8 (C-1'), 116.4 (C-2'), 146.5 (C-3'), 146.8 (C-4'), 115.3 (C-5'), 119.5 (C-6'), 100.3 (C-1''), 72.1 (C-2''), 72.2 (C-3''), 73.4 (C-4''), 70.5 (C-5''), 17.9 (C-6''). 以上数据对照文献^[16], 鉴定化合物**8**为异落新妇昔。

化合物9 黄白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 450.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 6.95 (1H, br s, H-2'), 6.83 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.21 (1H, br s, H-8), 6.20 (1H, br s, H-6), 5.98 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 5.30 (1H, dd, $J = 13.2, 3.0$ Hz, H-2), 3.12 (1H, dd, $J = 16.8, 13.2$ Hz, H-3a), 2.82 (1H, dd, $J = 16.8, 3.0$ Hz, H-3b); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 81.0 (C-2), 44.2 (C-3), 198.9 (C-4), 164.9 (C-5), 98.4 (C-6), 167.2 (C-7), 97.4 (C-8), 164.8 (C-9), 105.2 (C-10), 131.7 (C-1'), 115.2 (C-2'), 146.6 (C-3'), 146.8 (C-4'), 116.7 (C-5'), 119.8 (C-6'), 101.6 (C-1''), 75.0 (C-2''), 78.5 (C-3''), 71.4 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.3 (C-6''). 以上数据对照文献^[17], 鉴定化合物**9**为圣草酚-7- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物10 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 435.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 7.34 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2',6'), 6.85 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3',5'), 5.97 (1H, s, H-6), 5.90 (1H, s, H-8), 5.49 (1H, br s, H-2), 4.98 (1H, br s, H-1''), 4.18 (1H, s, H-3), 3.68 (1H, br s, H-2''), 3.44 (1H, dd, $J = 3.4, 9.6$ Hz, H-3''), 3.21 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-4''), 2.42 (1H, m, H-5''), 0.92 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 82.1 (C-2), 75.4 (C-3), 193.1 (C-4), 164.6 (C-5), 98.9 (C-6), 165.8 (C-7), 96.5 (C-8), 162.0 (C-9), 103.4 (C-10), 128.1 (C-1'), 129.1 (C-2',6'), 116.3 (C-3',5'), 158.8 (C-4'), 100.0 (C-1''), 73.2 (C-2''), 71.9 (C-3''), 72.0 (C-4''), 70.3 (C-5''), 17.8 (C-6''). 以上数据对照文献^[18], 鉴定化合物**10**为香橙素-7- O - α -L-鼠李糖苷。

化合物11 黄色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 798.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{O}_{21}$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 8.05 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2',6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3',5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.40 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.77 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'''), 4.50 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-1'''''); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 158.7 (C-

2), 134.8 (C-3), 179.4 (C-4), 163.0 (C-5), 100.8 (C-6), 166.0 (C-7), 94.9 (C-8), 158.4 (C-9), 105.2 (C-10), 122.9 (C-1'), 132.4 (C-2',6'), 116.2 (C-3',5'), 161.4 (C-4'), 100.8 (C-6), 99.9 (C-1''), 82.0 (C-2''), 77.1 (C-3''), 71.4 (C-4''), 74.7 (C-5''), 66.6 (C-6''), 105.7 (C-1'''), 73.8 (C-2'''), 78.2 (C-3'''), 72.1 (C-4'''), 76.9 (C-5'''), 62.2 (C-6'''), 102.1 (C-1''''), 69.7 (C-2''''), 71.0 (C-3''''), 72.3 (C-4''''), 68.1 (C-5''''), 17.8 (C-6''''), 174.9 (CH_3CO), 22.0 (CH_3CO)。 以上数据对照文献^[12], 鉴定化合物**11**为山柰酚-3- O -[4''''- O -乙酰基- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 6)]- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)]- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物12 棕黄色方晶 (甲醇:二氯甲烷), ESI-MS m/z : 143.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ 。 ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{H} : 8.94 (1H, s, 5-OH), 8.77 (1H, s, 3-OH), 7.94 (1H, s, H-6), 2.22 (3H, s, H-7); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ_{C} : 149.1 (C-2), 144.2 (C-3), 168.4 (C-4), 141.1 (C-5), 138.9 (C-6), 14.4 (C-7)。 以上数据对照文献^[19], 鉴定化合物**12**为5-羟基麦芽酚。

化合物13 灰白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 347.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 6.49 (2H, s, H-2',6'), 4.81 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1), 3.91 (1H, dd, $J = 12.0, 2.2$ Hz, H-6b), 3.81 (6H, s, 3',5'- OCH_3), 3.70 (3H, s, 4'- OCH_3), 3.65 (1H, dd, $J = 12.0, 6.7$ Hz, H-6a), 3.40~3.46 (4H, m, H-2,3,4,5); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 103.2 (C-1), 74.9 (C-2), 78.0 (C-3), 71.7 (C-4), 78.4 (C-5), 62.7 (C-6), 156.0 (C-1'), 96.0 (C-2'), 154.8 (C-3'), 134.4 (C-4'), 154.8 (C-5'), 96.4 (C-6'), 56.5 (3',5'- OCH_3), 61.3 (4'- OCH_3)。 以上数据对照文献^[20], 鉴定化合物**13**为3,4,5-三甲氧基苯基-1- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物14 棕色油状 (甲醇), ESI-MS m/z : 259.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 9.68 (1H, s, H-10), 7.31 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6), 7.30 (1H, s, H-4), 6.90 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-7), 6.85 (1H, s, H-2'), 6.74 (2H, like t, $J = 8.0$ Hz, H-5',6'), 5.21 (1H, s, H-2); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_{C} : 104.8 (C-2), 115.3 (C-4), 130.8 (C-5), 126.4 (C-6), 116.2 (C-7), 147.2 (C-8), 153.7 (C-9), 193.1 (C-10), 146.6 (C-1'), 114.8 (C-2'), 146.1 (C-3'), 131.0 (C-4'), 115.8 (C-5'), 119.4 (C-6')。 以上数据对照文献^[21], 鉴定化合物**14**为2-(3',4'-二羟基苯基)-1,3-苯并二氧戊环-5-甲醛。

化合物15 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 453.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_8$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_{H} : 6.85 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-10), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-13), 6.75 (1H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, H-14),

6.32 (2H, s, H-2',6'), 6.24 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 6.18 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-4), 4.65 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-8), 4.47 (1H, like t, $J = 8.1$ Hz, H-9'a), 4.13 (1H, br s, H-7'), 3.76 (1H, dd, $J = 8.4, 4.5$ Hz, H-7), 3.73 (2H, s, H-3',5'-OCH₃), 3.54 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-9'b), 3.03 (1H, qd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, H-8'); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_c : 148.6 (C-1), 123.0 (C-2), 156.3 (C-3), 102.8 (C-4), 160.1 (C-5), 103.2 (C-6), 59.8 (C-7), 89.4 (C-8), 135.2 (C-9), 114.5 (C-10), 146.0 (C-11), 146.5 (C-12), 116.3 (C-13), 119.0 (C-14), 137.9 (C-1'), 105.4 (C-2'), 149.1 (C-3'), 134.6 (C-4'), 149.1 (C-5'), 105.4 (C-6'), 52.1 (C-7'), 56.5 (C-8'), 75.0 (C-9'), 56.6 (3',5'-OCH₃)。以上数据对照文献^[22], 鉴定化合物 **15** 为 kompasinol A。

化合物 16 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 419.2 [M+H]⁺, 分子式 C₂₂H₂₆O₈。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_H : 6.74 (4H, s, H-2,2',6,6'), 4.96 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7,7'), 3.87 (12H, s, 3,3',5,5'-OCH₃), 3.72 (2H, dd, $J = 11.2, 2.6$ Hz, H-9'), 3.63 (2H, dd, $J = 10.9, 4.6$ Hz, H-9), 2.32~2.52 (2H, m, H-8,8'); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_c : 134.2 (C-1,1'), 104.8 (C-2,2',6,6'), 149.3 (C-3,3',5,5'), 136.1 (C-4,4'), 84.6 (C-7,7'), 55.1 (C-8,8'), 61.6 (C-9,9'), 56.8 (3,3',5,5'-OCH₃)。以上数据对照文献^[23], 鉴定化合物 **16** 为 icariol A₂。

化合物 17 淡白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 229.1 [M+H]⁺, 分子式 C₁₄H₁₂O₃。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_H : 7.08 (2H, d, $J = 7.9$ Hz, H-2',6'), 6.62 (2H, d, $J = 7.9$ Hz, H-3',5'), 6.41 (1H, d, $J = 12.2$ Hz, H-a), 6.32 (1H, d, $J = 12.2$ Hz, H-b), 6.21 (2H, br s, H-4); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_c : 141.2 (C-1), 108.2 (C-2,6), 159.4 (C-3,5), 102.3 (C-4), 129.2 (C-a,b), 130.9 (C-1'), 131.4 (C-2',6'), 115.8 (C-3',5'), 157.7 (C-4')。以上数据对照文献^[24], 鉴定化合物 **17** 为顺式白藜芦醇。

化合物 18 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 229.1 [M+H]⁺, 分子式 C₁₄H₁₂O₃。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_H : 7.34 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2',6'), 6.95 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-a), 6.80 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-b), 6.76 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3',5'), 6.45 (2H, br s, H-2,6), 6.16 (1H, br s, H-4); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_c : 141.3 (C-1), 105.8 (C-2,6), 159.6 (C-3,5), 102.6 (C-4), 127.0 (C-a), 129.4 (C-b), 130.4 (C-1'), 128.8 (C-2',6'), 116.5 (C-3',5'), 158.3 (C-4')。以上数据对照文献^[24], 鉴定化合物 **18** 为反式白藜芦醇。

化合物 19 淡黄色油状液体 (甲醇), ESI-MS m/z : 143.1 [M+H]⁺, 分子式 C₆H₆O₄。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_H : 7.96 (1H, s, H-2), 6.50 (1H, s, H-4), 4.41

(2H, s, H-7); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_c : 141.0 (C-2), 147.4 (C-3), 110.7 (C-4), 170.4 (C-5), 176.9 (C-6), 61.2 (C-7)。以上数据对照文献^[25], 鉴定化合物 **19** 为 flufuran。

化合物 20 白色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 127.1 [M+H]⁺, 分子式 C₆H₆O₃。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ_H : 9.54 (1H, s, H-1), 7.39 (1H, br s, H-3), 6.59 (1H, br s, H-4), 4.61 (2H, s, H-6); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ_c : 163.2 (C-2), 124.9 (C-3), 110.9 (C-4), 153.8 (C-5), 179.7 (C-1), 57.6 (C-6)。以上数据对照文献^[26], 鉴定化合物 **20** 为 5-羟甲基糠醛。

3 抗炎活性实验

参照文献方法, 以小鼠巨噬细胞为模型, 通过检测一氧化氮生成量, 评价化合物的抗炎活性^[27]。简要实验步骤如下: ① 使用含 10% 胎牛血清培养液配制浓度约每 100 μ L 2 \times 10⁵ 个单个小鼠巨噬细胞悬液, 取 100 μ L 置于 96 孔板。② 培养 24 h 后, 每孔加入 25 μ mol \cdot L⁻¹ 的待测化合物和 1 μ g \cdot mL⁻¹ 的 LPS。③ 37 $^{\circ}$ C 培养 18 h 后, 分别加 Griess A 和 B 溶液各 100 μ L。继续孵育 5 min。④ 在 570 nm 波长下, 测定光吸收值, 并以浓度为横坐标, 细胞存活率为纵坐标绘制细胞生长曲线, 应用两点法计算化合物的 IC₅₀ 值。

作者贡献: 彭财英负责化合物的结构鉴定及初稿撰写; 程双负责提取与分离; 熊艳芬负责抗炎生物活性测定相关实验; 刘建群参与样品的提取、负责核磁谱图分析; 黄慧莲参与稿件修改等工作; 舒积成是本文的通讯作者, 负责实验设计及把关, 提供本文思路, 参与稿件修改等工作。

利益冲突: 本文不存在任何利益冲突。

References

- [1] Nanjing University of Traditional Chinese Medicine. The Dictionary of Chinese Medicine (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1986: 91-92.
- [2] Li SZ (明). Compendium of Materia Medica (本草纲目) [M]. Beijing: The Peoples Medical Publishing House, 1977.
- [3] Chen JM (明). Materia Medica Companion (本草蒙筌) [M]. Beijing: The Peoples Medical Publishing House, 1988: 168.
- [4] Yang ZK (明). Materia Medica Interpretation (本草真诠) [M]. Beijing: Xueyuan Press, 2011: 165.
- [5] Zhang DY (清). Materia Medica Meaning (本草正义) [M]. Fuzhou: Fujian Science and Technology Press, 2006: 302.
- [6] Xia DZ, Wang HM, Yang J, et al. Therapeutic effects of traditional Chinese herbal formula with *Smilax glabra* on mice's lead poisoning [J]. J Chin Med Mater (中药材), 2009, 32: 404-406.
- [7] Xin HS, Fu HZ, Qi XY, et al. The effects of *Smilax glabra* Roxb on liver enzyme of rat poisoned by TAA [J]. J Zhenjiang Med

- Coll (镇江医学院学报), 1998, 8: 165-168.
- [8] Bao HM, Wang DC. Effect of traditional Chinese medicine on human glomerular mesangial cells *in vitro* [J]. Pharmacol Clin Chin Mater Med (中药药理与临床), 2006, 22: 32-35.
- [9] Chinese Pharmacopoeia Committee. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (中华人民共和国药典) [S]. 2020 Ed. Vol 1. Beijing: China Medical Science Press, 2020: 19.
- [10] Cheng S, Ma YY, Peng CY, et al. Chemical constituents from the ethyl acetate effective parts of *Smilax glabrae* rhizome [J]. J Chin Med Mater (中药材), 2021, 44: 79-83.
- [11] Peng CY, Huang YZ, Liu JQ, et al. A new triterpenoid from roots of *Psidium guajava* [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2017, 52: 1731-1736.
- [12] Gao DF, Xu M, Zhao P, et al. Kaempferol acetylated glycosides from the seed cake of *Camellia oleifera* [J]. Food Chem, 2011, 124: 432-436.
- [13] Wang CQ, Wang L, Li BJ, et al. Chemical constituents from leaves of *Llex latifolia* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2014, 39: 258-261.
- [14] Li ZL, Li DY, Li X, et al. A new alkaloid from the husk of *Xanthoceras sorbifolia* [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2006, 41: 1197-1200.
- [15] Li Y, Zhou BP, Zhang WJ, et al. Chemical constituents from aerial parts of *Ribes mandshuricum* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2018, 49: 772-779.
- [16] Yuan JZ, Dou DQ, Chen YJ, et al. Studies on dihydroflavonol glycosides from rhizome of *Smilax glabra* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2004, 29: 867-870.
- [17] Jiang WJ, Wu JC, Wang J, et al. Chemical constituents from the aerial part of Miao medicine *Balanophora subcupularis* fresh herb [J]. J Chin Med Mater (中药材), 2021, 44: 1623-1627.
- [18] Zhu W, Qiu J, Zeng YR, et al. Cytotoxic phenolic constituents from *Hypericum japonicum* [J]. Phytochemistry, 2019, 164: 33-40.
- [19] Cui ZX, Xu W, Yang XW, et al. Chemical constituents of lipophilic parts in water extract from stem of *Mahonia fortune* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2018, 49: 80-89.
- [20] Shimomura H, Sashida Y, Oohara M, et al. Phenolic glucosides from *Parabenzoin praecox* [J]. Phytochemistry, 1988, 27: 644-646.
- [21] Tagashira M, Ohtake Y. A new antioxidative 1,3-benzodioxole from *Melissa officinalis* [J]. Planta Med, 1998, 64: 555-558.
- [22] Kobayashi M, Mahmud T, Yoshioka N, et al. Indonesian medicinal plants. XVIII. Kompasinol A, a new stibeno-phenylpropanoid from the bark of *Koompassia malaccensis* (Fabaceae) [J]. Chem Pharm Bull, 1996, 44: 2249-2253.
- [23] Zhu J, Huang QL, Zhang CL, et al. Chemical constituents of *Uvaria grandiflora* [J]. J China Pharm Univ (中国药科大学学报), 2019, 50: 666-671.
- [24] Cheng L, Ning DS, Xia MW, et al. Chemical constituents from EtOAc fraction of *Sophora dunnii* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2015, 40: 4428-4432.
- [25] Qi Chao, Zhen CF, Li Y, et al. Isolation and identification of chemical constituents from *Paeonia veitchii* [J]. Chin J Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志), 2020, 26: 152-157.
- [26] Yang Y, Zhang Y, Ren FX, et al. Chemical constituents from the roots of *Angelica polymorpha* Maxim [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2013, 48: 718-722.
- [27] Yuan CM, Tang GH, Zhang Y, et al. Bioactive limonoid and triterpenoid constituents of *Turraea pubescens* [J]. J Nat Prod, 2013, 76: 1166-1174.