

益智仁中2个新的萜苷化合物

朱跃通¹, 陈豪¹, 刘晓宁¹, 李恺之¹, 刘双晶¹, 冯卫生^{1,2}, 程永现^{3*}, 王彦志^{1,2*}

(1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046; 2. 呼吸疾病中医药防治省部共建协同创新中心, 河南 郑州 450046; 3. 深圳大学药学院, 中医药守正创新研究院, 广东 深圳 518060)

摘要: 运用 MCI Gel、Sephadex LH-20、ODS 和硅胶等柱色谱, 结合半制备液相、TLC 等分离方法, 从益智仁正丁醇部位中分离纯化得到 4 个萜苷类化合物。运用现代波谱学方法(1D、2D NMR、UV、IR、MS 等)对所分离得到的化合物进行结构鉴定, 并运用计算 ECD 和酸水解的方法确定了新化合物的绝对构型, 其中化合物 **1** 和 **2** 为新化合物, 化合物 **3** 和 **4** 为首次从益智仁中分离得到。

关键词: 益智仁; 化学成分; 萜苷; 半日花烷型二萜; 香芹酚; 酸水解

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2023)05-1283-05

Two new terpene glycosides from the *Alpiniae Oxyphyllae Fructus*

ZHU Yue-tong¹, CHEN Hao¹, LIU Xiao-ning¹, LI Kai-zhi¹, LIU Shuang-jing¹, FENG Wei-sheng^{1,2}, CHENG Yong-xian^{3*}, WANG Yan-zhi^{1,2*}

(1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China; 2. Co-construction of Collaborative Innovation Center for Chinese Medicine and Respiratory Diseases by Henan & Education Ministry of P. R. China, Zhengzhou 450046, China; 3. School of Pharmaceutical Sciences, Institute for Inheritance-Based Innovation of Chinese Medicine, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Two undescribed terpene glycosides and two compounds were isolated from the *n*-butanol fraction of *Alpiniae Oxyphyllae Fructus* by using various chromatographic methods, including MCI Gel, Sephadex LH-20, ODS, silica gel and semi-preparative HPLC. The structures of the isolated compounds were identified by spectroscopy methods (1D, 2D NMR, UV, IR, MS, etc.), and the absolute configuration of the compound **1** was determined by ECD calculation and acid hydrolysis. Compounds **1** and **2** are new compound, and compounds **3** and **4** were isolated from *Alpiniae Oxyphyllae Fructus* for the first time.

Key words: *Alpiniae Oxyphyllae Fructus*; chemical composition; terpeneglycoside; labdane diterpenoid; carvacrol; acid hydrolysis

益智仁为姜科植物益智 (*Alpinia oxyphylla* Miq.) 的干燥成熟果实和种子^[1], 是卫生部 1998 年公布的一种药食同源的天然植物, 主产于我国海南岛山区, 是我国四大南药之一^[2]。益智仁性温味辛, 归心、脾、肾经, 有温补固摄、暖脾止泻、固涎摄唾、温肾固精缩尿的功效^[3]。益智仁中主要含有萜类、二苯基庚烷类、黄酮

类、甾醇类和酚酸类等化学成分^[4-6]。相关药理学研究表明, 益智仁主要具有抗炎、神经保护、抗菌、抗氧化、强心、舒张血管和提高免疫力等作用^[7-9]。近年来, 由于益智仁的神经保护作用再次被广泛关注, 但是关于其药效物质基础的研究不够明确, 为了进一步揭示益智仁的药效物质基础, 丰富其化学组成, 本实验对益智仁的化学成分进行了系统的分离鉴定, 从其正丁醇部位分离鉴定得到了 4 个萜苷类化合物, 其中化合物 **1** 和 **2** 为新化合物, 化合物 **3** 和 **4** 为首次从益智仁中分离得到 (图 1)。

收稿日期: 2022-11-14; 修回日期: 2022-11-23.

*通讯作者 Tel: 86-371-65962746, E-mail: wangyz@hactcm.edu.cn;

Tel: 86-755-86172799, E-mail: yxcheng@szu.edu.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2022-1211

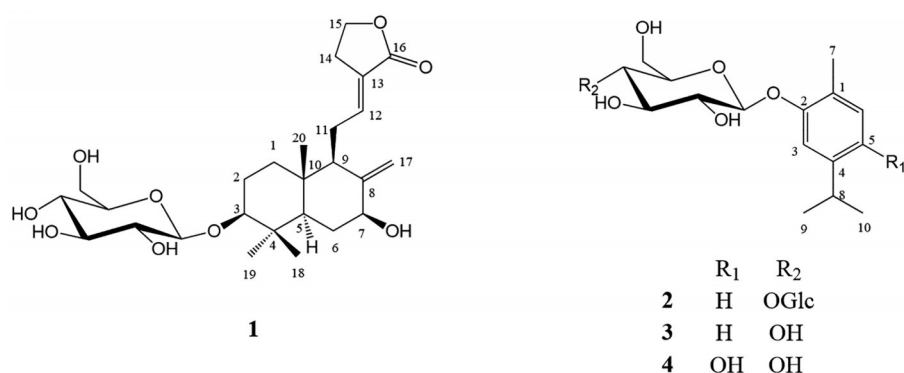


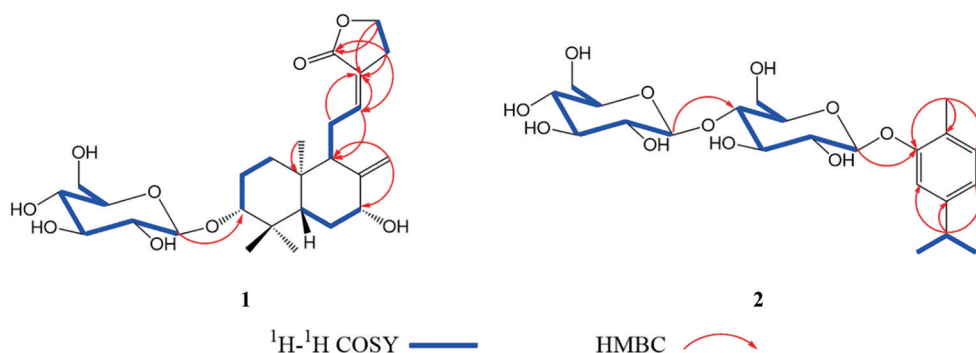
Figure 1 Structures of compounds 1-4

结果与讨论

化合物 **1** 为无色透明液体, $[\alpha]_D^{20}$ -9.0 (c 0.1, MeOH), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 519.256 8 $[M+Na]^+$, 计算值为 519.256 4, 推测分子式为 $C_{26}H_{40}O_9$, 不饱和度为 7。化合物 **1** 的 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) 谱 (表 1) 显示 3 个烯烃特征氢信号 [δ_H 6.60 (1H, ddd, $J = 9.5, 5.4, 2.4$ Hz, H-12), 5.23 (1H, br s, H-17a), 4.61 (1H, br s, H-17b)]、2 个连氧次甲基信号 [δ_H 3.94 (1H, dd, $J = 10.8, 5.3$ Hz, H-7), 3.25 (1H, dd, $J = 12.0, 4.1$ Hz, H-3)]、1 个连氧亚甲基信号 δ_H 4.38 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-15) 和 3 个甲基信号 [δ_H 1.10 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, s, H-19), 0.75 (3H, s, H-20)]。分析其 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) 谱并结合 HSQC 谱发现, 化合物 **1** 中存在 1 个酯基信号 δ_C 173.7 (C-16)、4 个烯烃特征碳信号 [δ_C 151.5 (C-8), 142.6 (C-12), 126.8 (C-13), 105.1 (C-17)]、2 个季碳信号 [δ_C 40.3 (C-4), 39.6 (C-10)]、4 个次甲基信号 [δ_C 90.2 (C-3), 74.1 (C-7), 55.3 (C-9), 53.5 (C-5)]、6 个亚甲基信号 [δ_C 67.2 (C-15), 38.0 (C-1), 33.8 (C-6), 27.7 (C-2), 26.4 (C-11), 26.0 (C-14)] 和 3 个甲基信号 [δ_C 28.5 (C-18), 16.8 (C-19), 14.8 (C-20)]。此外化合物 **1** 的 1H 和 ^{13}C NMR 谱中还存在一组糖端基氢及碳信号 [δ_H 4.33 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), δ_C 106.8 (C-1')], 通过 H-1' 的耦合常数 7.8 Hz, 结合酸水解和衍生化后的

LC-MS 分析确定为 β -D-葡萄糖。通过比较核磁数据, 发现化合物 **1** 的苷元部分与半日花烷型二萜化合物 pacovatinin B^[10] 相似, 为了进一步确定其结构, 进行了 2D NMR 实验。在 1H - 1H COSY 谱中 (图 2) 显示出 H-1'/H-2/H-3、H-5/H-6/H-7、H-9/H-11/H-12、H-14/H-15 和 H-1'/H-2'/H-3'/H-4'/H-5'/H₂-6' 多个质子耦合系统。在 HMBC 谱中 (图 2), H-14、H-15/C-13、C-16 的相关信号结合 C-15 (δ_C 67.2) 较低场的化学位移推测存在一个五元内酯环片段; H-17a、H-17b/C-7、C-9 的相关信号确定了 C-8 上存在一个末端双键; H-11/C-13、H-12/C-9、C-13 和 H-14/C-12 的相关信号, 确定了五元内酯环片段通过 C-13 上的一个二碳链连接在六元环的 C-9; H-1'/C-3 的相关信号, 确定了葡萄糖取代在 C-3。

通过 NOESY 谱确定了化合物 **1** 的相对构型。在 NOESY 谱中 (图 3), H-9 与 H-5 和 H-7 存在相关信号, H-5 与 H-3 和 H-7 存在相关信号, 且 CH_3 -20 与 H_2 -11 存在相关信号, 证明了 H-3、H-5、H-7、H-9 位于环平面同侧, CH_3 -20 位于环平面另一侧。另外, 根据 H_2 -11 与 H_2 -14 的相关信号阐明了 C-12 与 C-13 处三取代烯烃的构型为 E 式^[10]。所以确定其相对构型为 (3*S**, 5*R**, 7*S**, 9*R**, 10*S**, 12*E*)。化合物 **1** 的绝对构型是通过电子圆二色性 (TDDFT ECD) 计算与实验 ECD 对比来确定的, 在 TDDFT/B3LYP/6-31G(d,p) 水平下使用 SMD 模式并

Figure 2 Key 1H - 1H COSY and HMBC correlations of compounds 1 and 2

添加色散校正计算。结果显示实验 ECD 曲线与构型 (3*S*,5*R*,7*S*,9*R*,10*S*,12*E*) 的曲线吻合较好 (图4), 因此, 化合物 **1** 的绝对构型确定为 3*S*,5*R*,7*S*,9*R*,10*S*,12*E*, 其结构为 pacovatinin B 3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 命名为 oxyphylloneside A。

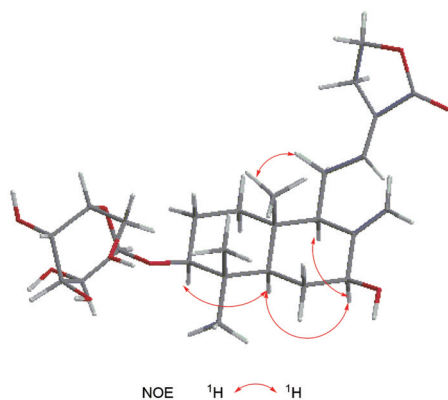


Figure 3 Key NOESY correlations of compound **1**

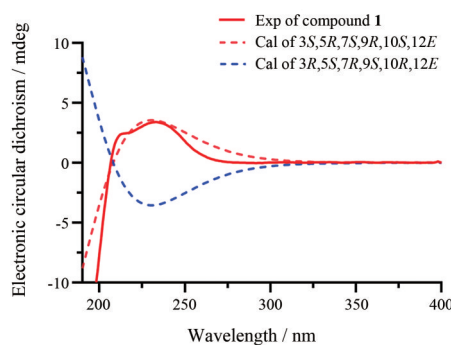


Figure 4 Experimental and calculated ECD of compound **1**

化合物 **2** 为淡黄色透明液体, $[\alpha]_D^{20}$ -13.0 (*c* 0.1, MeOH), HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 497.200 4 $[M+Na]^+$, 计算值为 497.199 3, 推测分子式为 $C_{22}H_{34}O_{11}$, 不饱和度为 6。化合物 **2** 的 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) 谱 (表 1) 显示一组 ABX 系统芳香氢信号 [δ_H 7.01 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6), 6.97 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-3), 6.78 (1H, dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, H-5)], 1 个次甲基信号 δ_H 2.83 (1H, dt, $J = 13.8, 6.9$ Hz, H-8) 和 3 个甲基信号 [δ_H 2.21 (3H, s, H-7), 1.22 (3H, s, H-9), 1.20 (3H, s, H-10)]。与之相应, 在 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) 谱中, 出现 1 个 1,3,4 取代苯环 [δ_C 126.2 (C-1), 157.0 (C-2), 114.6 (C-3), 149.0 (C-4), 121.2 (C-5), 131.4 (C-6)], 1 个次甲基 δ_C 35.1 (C-8) 和 3 个甲基 [δ_C 16.1 (C-7), 24.5 (C-9), 24.4 (C-10)] 信号, 此外化合物 **2** 的 1H 和 ^{13}C NMR 谱中还存在两组糖端基氢及碳信号 [δ_H 4.89 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.44 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1''), δ_C 102.6 (C-1'), 104.5 (C-1'')], 通过端基质子的耦合常数 7.8 和 7.9 Hz, 结合

酸水解和衍生化后的 LC-MS 分析确定为 β -*D*-葡萄糖。将以上数据与文献对比, 发现化合物 **2** 与已知化合物 carvacrol 2-*O*- β -glucopyranoside (**3**) 结构相似^[11], 其苷元皆为香芹酚, 但是化合物 **2** 多了 1 个葡萄糖片段。在 HMBC 谱 (图 2) 中 H-1''/C-4' 的相关信号确定了葡萄糖取代在 C-4', 同时 C-4' (δ_C 80.4) 向低场方向移动的化学位移也进一步证明了这个结论。故确定此化合物的结构为 carvacrol 2-*O*- β -*D*-glucopyranoside-4'-*O*- β -*D*-glucopyranosyl, 命名为 oxyphylloneside B。

实验部分

TripleTOF 6600 型高效液相色谱-高分辨质谱联用仪 (AB SCIEX); 赛谱锐思 LC-52 型半制备液相色谱仪 (赛谱锐思北京科技有限公司); Anton Paar MCP 5100 型旋光仪 (奥地利 Anton Paar); Bruker AM-500MHz 核磁共振谱用超导核磁共振仪 (TMS 做内标, 德国 Bruker 公司); Thermo EVO300 紫外分光光度计和 Thermo Nicolet IS10 红外光谱仪 (美国 Thermo Scientific); RE-5210A 型旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); N-1100 型旋转蒸发仪和 EYELACA-3310 型低温冷凝循环泵 (东京理化器械株式会社); 原子型 1820C 型纯水机 (重庆摩尔水处理设备有限公司); MCIGel CHP-20 柱色谱材料 (日本三菱化学公司); Sephadex LH-20 柱色谱材料 (Pharmacia Biotech 公司); 正相硅胶柱色谱材料 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); YMC-Pack ODS-A 色谱柱 (250 mm \times 20 mm, 5 μ m) 和 C18 ODS 柱色谱材料 (50 μ m) (日本 YMC 有限公司); 色谱纯及分析纯试剂 (天津四友精细化学品有限公司)。

益智仁购自中国海南省琼中县, 经河南中医药大学董诚明教授鉴定为姜科植物益智 (*Alpinia oxyphylla* Miq.) 的干燥成熟果实和种子, 干燥标本保存于河南中医药大学中药药效物质基础研究室 (标本号: YZ202104QZ)。

1 提取分离

将 40.00 kg 益智仁干燥后粉碎, 用 8 倍量 70% 乙醇回流提取 2 h (3 次), 提取液合并并减压浓缩得浸膏 8.30 kg, 浸膏用 3 倍量的水混悬后依次用 30 L 乙酸乙酯、正丁醇进行萃取至萃取液无色后 (10 次以上) 浓缩得到乙酸乙酯部位 (1.45 kg)、正丁醇部位 (628.33 g) 和水部位 (6.60 kg)。正丁醇部位上 MCI 柱, 用乙醇-水系统 (0:100~95:5) 梯度洗脱后, 依次得到水部位 (371.10 g)、10% 乙醇部位 (8.43 g)、30% 乙醇部位 (33.36 g)、50% 乙醇部位 (49.82 g)、70% 乙醇部位 (20.73 g) 和 95% 乙醇部位 (105.06 g)。MCI 30% 乙醇部位上凝胶柱色谱, 以甲醇-水 (0:100~95:5) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 依次

Table 1 ^1H (500 MHz) and ^{13}C (125 MHz) NMR data of **1** and **2** in CD_3OD

No.	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	2.07 (1H, m) 1.74 (1H, dd, $J = 13.6, 3.8$ Hz)	38.0		126.2
2	1.68 (1H, m) 1.25 (1H, m)	27.7		157.0
3	3.25 (1H, dd, $J = 12.0, 4.1$ Hz)	90.2	7.01 (1H, d, $J = 7.6$ Hz)	114.6
4		40.3		149.0
5	1.25 (1H, m)	53.5	6.78 (1H, dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz)	121.2
6	2.04 (1H, ddd, $J = 9.5, 5.4, 2.4$ Hz) 1.32 (1H, m)	33.8	6.97 (1H, d, $J = 1.5$ Hz)	131.4
7	3.94 (1H, dd, $J = 10.8, 5.3$ Hz)	74.1	2.21 (3H, s)	16.1
8		151.5	2.83 (1H, dt, $J = 13.8, 6.9$ Hz)	35.1
9	1.84 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz)	55.3	1.22 (3H, s)	24.5
10		39.6	1.20 (3H, s)	24.4
11	2.40 (2H, m)	26.4		
12	6.60 (1H, dt, $J = 9.2, 5.8$ Hz)	142.6		
13		126.8		
14	2.93 (2H, td, $J = 9.4, 4.7$ Hz)	26.0		
15	4.38 (2H, t, $J = 7.5$ Hz)	67.2		
16		173.7		
17	5.23 (1H, br s) 4.61 (1H, br s)	105.1		
18	1.10 (3H, s)	28.5		
19	0.86 (3H, s)	16.8		
20	0.75 (3H, s)	14.8		
1'	4.33 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	106.8	4.89 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	102.6
2'	3.18 (1H, dd, $J = 15.1, 6.2$ Hz)	75.6	3.65 (1H, m)	74.7
3'	3.23 (1H, m)	77.7	3.24 (1H, dd, $J = 8.9, 8.0$ Hz)	76.6
4'	3.27 (1H, m)	71.6	3.61 (1H, m)	80.4
5'	3.33 (1H, m)	78.2	3.53 (1H, m)	76.5
6'	3.84 (1H, dd, $J = 11.8, 2.0$ Hz) 3.66 (1H, dd, $J = 11.8, 5.2$ Hz)	62.8	3.89, overlapped 3.68 (1H, m)	61.7
1''			4.44 (1H, d, $J = 7.9$ Hz)	104.5
2''			3.55 (1H, m)	74.9
3''			3.39 (1H, m)	77.8
4''			3.33 (1H, m)	71.3
5''			3.35 (1H, m)	78.1
6''			3.89, overlapped 3.67 (1H, m)	62.4

得到Fr.A1~Fr.A10。Fr.A1 (20.50 g) 上 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (10:90~100:0) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 依次得到Fr.A1-1~Fr.A1-10。Fr.A1-1 (6.75 g) 过硅胶柱色谱 (200~300 目) 二氯甲烷-甲醇 (50:1~0:100) 梯度洗脱, 依次得到Fr.A1-1-1~Fr.A1-1-9。Fr.A1-1-6 (440.30 mg) 经半制备高效液相 (乙腈:水 = 18:82) 纯化, 得到化合物 **4** ($t_{\text{R}} = 21.9$ min; 3.32 mg)。Fr.A1-5 (2.88 g) 过硅胶柱色谱 (200~300 目) 二氯甲烷-甲醇 (40:1~0:100) 梯度洗脱, 依次得到Fr.A1-5-1~Fr.A1-5-8。Fr.A1-5-5 (112.30 mg) 经半制备高效液相 (甲醇:水 = 50:50) 纯化, 得到化合物 **1** ($t_{\text{R}} = 13.1$ min; 3.40 mg)。MCI 50% 乙醇部位上凝胶柱色谱, 以甲醇-水 (0:100~95:5) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 依次得到Fr.B1~Fr.B8。Fr.B1 (42.60 g) 上 MCI 柱色谱以甲醇-水 (30:70~95:5)

为洗脱剂进行梯度洗脱, 依次得到Fr.B1-1~Fr.B1-4。Fr.B1-3 (15.38 g) 上 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (10:90~100:0) 为洗脱剂进行梯度洗脱, 依次得到Fr.B1-3-1~Fr.B1-3-16。Fr.B1-3-12 (646.30 mg) 过硅胶柱色谱 (200~300 目) 石油醚-乙酸乙酯 (80:1~0:100), 得到Fr.B1-3-12-1~Fr.B1-3-12-6。Fr.B1-3-12-5 (78.60 mg) 经半制备高效液相 (乙腈:水 = 42:58) 纯化, 得到化合物 **3** ($t_{\text{R}} = 17.2$ min; 17.10 mg)。Fr.B1-3-12-6 (110.20 mg) 经半制备高效液相 (乙腈:水 = 40:60) 纯化, 得到化合物 **2** ($t_{\text{R}} = 19.6$ min; 20.00 mg)。

2 酸水解和糖绝对构型的确定

取化合物 **1** 和 **2** (大约 1 mg), 加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸 3 mL 在 90°C 下加热水解 2.5 h。将混合物在真空下浓缩干燥后加水 1.0 mL, 再加乙酸乙酯 (1 mL×3) 萃取。乙酸

乙酯层浓缩干燥,得苷元;水层浓缩干燥得葡萄糖。在浓缩后水层的样品加L-半胱氨酸甲酯盐酸盐(1 mg)和吡啶(1 mL)在60 °C水浴下加热1.5 h,再加入邻甲苯异硫氰酸酯(20 μL)在60 °C水浴下加热1.5 h。另取D-葡萄糖标品加L-半胱氨酸甲酯盐酸盐(1 mg)和吡啶(1 mL)在60 °C水浴下加热1.5 h,再加入邻甲苯异硫氰酸酯(20 μL)在60 °C水浴下加热1.5 h。将得到的葡萄糖供试品衍生物和D-葡萄糖标准品衍生物进行液质分析。液质分析条件: TripleTOF 6600 UPLC/MS (AB SCIEX); Kinetex C18 100Å (2.6 μm, 2.1 mm × 50 mm); 梯度洗脱: 0.1%甲酸水(A)-甲醇(B), 0~20 min, 10%~100% B; 柱温40 °C, 流速0.3 mL·min⁻¹; 质谱条件: 正离子模式。通过对比葡萄糖供试品衍生物($t_R = 12.52$ min, m/z 447.125 3 [M+H]⁺)与D-葡萄糖标准品衍生物($t_R = 12.52$ min, m/z 447.125 4 [M+H]⁺)的保留时间和质谱数据,从而确定了化合物1和2中糖的绝对构型为D-葡萄糖^[12]。

3 结构鉴定

化合物1 无色透明液体,易溶于甲醇, $[\alpha]_D^{20} -9.0$ (c 0.1, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) 201 (2.42)、225 (2.58) nm; IR ν_{max} 3 421、1 735、1 674、1 206、1 077、1 014 cm⁻¹; ¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz) 和¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) 数据见表1, HR-ESI-MS m/z 519.256 8 [M+Na]⁺ (计算值为C₁₆H₂₀O₉Na⁺, 519.256 4)。

化合物2 淡黄色透明液体,易溶于甲醇, $[\alpha]_D^{20} -13.0$ (c 0.1, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) 203 (2.90) nm; IR ν_{max} 3 338、2 926、1 677、1 420、1 201、1 075 cm⁻¹; ¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz) 和¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) 数据见表1, HR-ESI-MS m/z 497.200 4 [M+Na]⁺ (计算值为C₁₆H₂₀O₉Na⁺, 497.199 3)。

化合物3 黄色油状液体,易溶于甲醇, ESI-MS m/z 313 [M+H]⁺, 分子式为C₁₆H₂₄O₆。其¹H和¹³C NMR (CD₃OCD₃, 500 MHz) 数据与文献^[11]报道基本一致,确定化合物为carvacrol 2-*O*- β -glucopyranoside。

化合物4 黄色油状液体,易溶于甲醇, ESI-MS m/z 329 [M+H]⁺, 分子式为C₁₆H₂₄O₇。其¹H和¹³C NMR (CD₃OCD₃, 500 MHz) 数据与文献^[13]报道基本一致,确定化合物为thymoquinol 2-*O*- β -glucopyranoside。

作者贡献: 王彦志、程永现负责实验设计; 朱跃通负责实验实施、数据处理和论文撰写; 陈豪、刘晓宁、李恺之和刘双晶参与实验实施; 王彦志和冯卫生负责文章的审阅和提出论

文写作的建议。

利益冲突: 作者声明无利益冲突。

References

- [1] Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (中华人民共和国药典) [S]. Beijing: China Medical Science Press, 2020: 273-274.
- [2] Li Q. Studies on the Chemical Constituents of Fructus *Alpiniae oxyphyllae* (中药益智仁的化学成分研究) [D]. Kunming: Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, 2014.
- [3] Xu JJ, Tan NH, Zeng GZ, et al. Study on the chemical constituents of *Alpinia oxyphylla* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2009, 34: 990-993.
- [4] Shi SH, Zhang CN, Liu AJ, et al. Isolation and identification of chemical constituents from *Alpinia oxyphylla* [J]. Chin J Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志), 2013, 19: 97-100.
- [5] Thapa P, Lee YJ, Nguyen TT, et al. Eudesmane and eremophilane sesquiterpenes from the fruits of *Alpinia oxyphylla* with protective effects against oxidative stress in adipose-derived mesenchymal stem cells [J]. Molecules, 2021, 26: 1762.
- [6] Zhang Y, Dong L, Zhang QY, et al. Qualitative and quantitative analysis of *Alpinia Oxyphyllae* fructus by HPLC coupled to Fourier transform-ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. J Sep Sci, 2022, 45: 1185-1194.
- [7] Liu N, Yu XY, Zhao H, et al. Studies on chemical constituents of Fructus *Alpinia oxyphylla* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2009, 40: 29-32.
- [8] Wang KW, Zhu JR, Shen LQ. A new lignan with anti-tumour activity from *Polygonum perfoliatum* L [J]. Nat Prod Res, 2013, 27: 568-573.
- [9] Frédéric M, Wauters JN, Tits M, et al. Quality assessment of *Polygonum cuspidatum* and *Polygonum multiflorum* by ¹H NMR metabolite fingerprinting and profiling analysis [J]. Planta Med, 2011, 77: 81-86.
- [10] Sekiguchi M, Shigemori H, Ohsaki A, et al. Pacovatinins A-C, new labdane diterpenoids from the seeds of *Renalmia exaltata* [J]. J Nat Prod, 2001, 64: 1102-1106.
- [11] Yamada K, Murata T, Kobayashi K, et al. A lipase inhibitor monoterpene and monoterpene glycosides from *Monarda punctata* [J]. Phytochemistry, 2010, 71: 1884-1891.
- [12] Li Q, Pang X, Lu PX, et al. Four new dammarane triterpenoid saponins from *Gynostemma pentaphyllum* [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2021, 56: 1670-1676.
- [13] Kamel MS, Assaf MH, Hasanean HA, et al. Monoterpene glucosides from *Origanum syriacum* [J]. Phytochem, 2001, 58: 1149-1152.