

大果榕根中异黄酮类成分的研究

邵泰明^{a,b} 李小宝^a 祁翠翠^a 陈光英^a 宋小平^{*,a}
韩长日^{*,a,b} 郑彩娟^a

(^a 海南师范大学热带药用植物化学教育部重点实验室 海南师范大学化学与化工学院 海口 571158)

(^b 海南省药食同源植物资源重点实验室 海南科技职业学院化学与材料工程学院 海口 571126)

摘要 利用硅胶、高效液相等多种色谱技术对大果榕根的化学成分进行系统研究, 从中分离得到 5 个异黄酮类化合物, 根据理化性质、NMR、IR、UV-Vis 等多种现代波谱技术鉴定上述化合物分别为 5,7,4'-三羟基-8-(1-羟基-2,3-环氧-3-甲基丁基)异黄酮(**1**), 5,7,4'-三羟基-3'-(2,6,7-三羟基-3-亚甲基-7-甲基辛基)异黄酮(**2**), 5,7,4'-三羟基-6-[(S)-2,3-二羟基-3-甲基丁基]异黄酮(**3**), 5,7,4'-三羟基-6-异戊烯基异黄酮(**4**), 5,7,4'-三羟基-3'-异戊烯基-异黄酮(**5**)。其中化合物 **1** 和 **2** 为新化合物, 对化合物 **1**~**5** 进行体外抗骨质疏松活性测试, 结果表明化合物 **4** 和 **5** 在 100 $\mu\text{mol/L}$ 时具有一定的抗骨质疏松活性。

关键词 大果榕; 化学成分; 异黄酮; 抗骨质疏松活性

Chemical Constituents of Isoflavonoids from Roots of *Ficus auriculata*

Shao, Taiming^{a,b} Li, Xiaobao^a Qi, Cuicui^a Chen, Guangying^a Song, Xiaoping^{*,a}
Han, Changri^{*,a,b} Zheng, Caijuan^a

(^a Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571127)

(^b Key Laboratory of Medicinal and Edible Plants Resources of Hainan Province, School of Chemical and Material Engineering, Hainan Institute of Science and Technology, Haikou 571126)

Abstract Five isoflavonoids were isolated from the roots of the *Ficus auriculata* by means of silica gel column, HPLC and other chromatography methods. By using spectroscopic techniques including NMR, IR and UV, their structures were identified as 5,7,4'-trihydroxy-8-(1-hydroxy-2,3-epoxy-3-methylbutyl)isoflavone (**1**), 5,7,4'-trihydroxy-3'-(2,6,7-trihydroxy-3-methylene-7-methyloctyl)isoflavone (**2**), 5,7,4'-trihydroxy-6-[(S)-2,3-dihydroxy-3-methylbutyl]isoflavone (**3**), 5,7,4'-trihydroxy-6-prenylisoflavone (**4**), and 5,7,4'-trihydroxy-3'-prenylisoflavone (**5**). Compounds **1** and **2** were new isoflavonoids. All compounds were evaluated for their anti osteoporosis activities *in vitro*. Compounds **4** and **5** showed moderate proliferation function of primary osteoblasts in 100 $\mu\text{mol/L}$.

Keywords *Ficus auriculata*; chemical constituent; isoflavone; anti osteoporosis activity

榕属植物在世界范围内有 1000 多种, 我国有 120 多种。大果榕(*Ficus auriculata* Lour.)为桑科榕属(*Ficus*)植物, 别名馒头果, 果实味甜可食, 主要分布于热带及

亚热带地区, 在我国主要分布在海南、广西、云南、贵州、四川等地^[1], 《南药园植物名录》记载大果榕果实具有祛风宣肺、补肾益精作用, 主治肺热咳嗽、遗精、

* Corresponding authors. E-mail: sxp628@126.com, hchr116@126.com

Received September 6, 2017; revised October 12, 2017; published online November 15, 2017.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 81360478, 21362009), the International S&T Cooperation Program of China (No. 2014DFA40850), the Hainan Special Project for Traditional Chinese Medicine Modernization (No. 2015ZY19), Key Research and Development Project of Hainan Province (No. ZDYF2016139), the Natural Science Foundation of Hainan Province (No. 217177), the Youth Foundation of Hainan Institute of Science and Technology (No. HKYZQJ2014-07), the Hainan Province Innovation Research Project of Graduate Students (No. Hyb2017-33).

国家自然科学基金(Nos. 81360478, 21362009)、国家国际科技合作专项(No. 2014DFA40850)、海南省中药现代化专项(No. 2015ZY19)、海南省重点研发计划项目-社会发展(No. ZDYF2016139)、海南省自然科学基金(No. 217177)、海南科技职业学院中青年基金(No. HKYZQJ2014-07)、海南省研究生创新科研课题(No. Hyb2017-33)资助项目。

吐血^[2]。目前,国内外学者对榕属植物化学成分的研究报道较多,主要含有三萜^[3~5]、黄酮^[6~8]类成分,除本课题组前期对大果榕中大环内酯^[9]、甾体^[10]和异黄酮^[11]成分有报道外,未见其他对大果榕化学成分的报道。本课题组采用活性追踪法,继续对大果榕根进行系统分离,从活性部位中分离得到 5 个异黄酮类化合物(图 1): 5,7,4'-三羟基-8-(1-羟基-2,3-环氧-3-甲基丁基)异黄酮(**1**), 5,7,4'-三羟基-3'-(2,6,7-三羟基-3-亚甲基-7-甲基辛基)异黄酮(**2**), 5,7,4'-三羟基-6-[(S)-2,3-二羟基-3-甲基丁基]异黄酮(**3**), 5,7,4'-三羟基-6-异戊烯基-异黄酮(**4**), 5,7,4'-三羟基-3'-异戊烯基-异黄酮(**5**), 其中化合物 **1** 和 **2** 为新化合物, 化合物 **1**~**5** 的体外抗骨质疏松活性表明, 化合物 **4** 和 **5** 在 100 $\mu\text{mol/L}$ 时具有一定的抗骨质疏松活。

1 结果与讨论

1.1 结构鉴定

化合物 **1** 为淡黄色粉末, 易溶于甲醇、丙酮。HRESI-MS 给出该化合物分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (m/z 371.11269 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 计算值为 371.11253), 不饱和度为 12。在 IR 光谱中, 3430 和 1648 cm^{-1} 处有吸收带, 提示该化合物含有羟基和 α,β -不饱和酮。在 UV 光谱中, 在 260 nm 处有吸收, 说明该化合物含有苯环, 提示该化合物可能为黄酮类化合物。 ^1H NMR 谱(表 1)中低场区给出 1 个典型的黄酮 C-5 号位与分子内羰基形成氢键的羟基信号 δ_{H} 12.98 (s, 1H), 1 个典型的异黄酮 C-2 号位烯氢信号 δ_{H} 8.23 (s, 1H), 1 个 C-6 号位烯氢 δ_{H} 6.15 (s, 1H), 2 组 1,4 取代的苯环氢信号 δ_{H} 7.46 (d, $J=8.8$ Hz, 2H) 和 6.91 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 进一步证明该化合物为异黄酮类化合物。此外, ^1H NMR 谱中还给出 2 个相互耦合的连氧次甲基信号 δ_{H} 5.08 ($J=4.8$ Hz, 1H) 和 3.80 ($J=4.8$ Hz, 1H), 2 个甲基信号 δ_{H} 1.44 (s, 3H) 和 1.43 (s, 3H); ^{13}C NMR 谱(表 1)中给出 1 个五取代苯环 (δ_{C} 162.9, 160.2, 157.8,

107.1, 104.0, 100.2), 1 个 1,4-取代苯环(δ_{C} 158.6, 131.2, 131.2, 122.9, 116.1, 116.1), 1 个 α,β 不饱和酮(δ_{C} 181.8, 154.2, 124.5), 以上信息正好符合异黄酮 15 个碳的骨架, 此外, ^{13}C NMR 谱中还给出 3 个连氧次甲基信号(δ_{C} 80.2, 72.4, 61.5), 2 个甲基碳信号(δ_{C} 26.7, 21.5)。结合以上信息可以推测该化合物为 6 号位或 8 号位被取代的异黄酮类化合物。该化合物 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱与 ammopiptanine A^[12] 的数据非常相似, 主要区别在于化合物 **1** 在 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱中多出 1 个连氧次甲基信号 δ_{H} 5.08 (d, $J=4.8$ Hz, 1H) 和 δ_{C} 61.5, 少了 1 个亚甲基信号 δ_{C} 25.6, 推测 ammopiptanine A 中 C-1'' 的亚甲基被氧化成连氧次甲基。环氧异戊烷结构片段的连接方式是通过 HMBC 确定的, 在 HMBC 谱(图 2)中 C-1'' 号位的氢信号 δ_{H} 5.08 ($J=4.8$ Hz, 1H) 与 C-7 (δ_{C} 160.2), C-8 (δ_{C} 104.0), C-8a (δ_{C} 157.8) 相关, 说明环氧异戊烷片段连接在 C-8 位。C-1'' 和 C-2'' 的相对构型是通过 NOESY 确定的, 在 NOESY 谱中, H-1'' (δ_{H} 5.08, d, $J=4.8$ Hz, 1H) 和 H-2'' (δ_{H} 3.80, d, $J=4.8$ Hz, 1H) 相关, 说明 H-1'' 和 H-2'' 在同一侧。综上所述, 确定该化合物为 5,7,4'-三羟基-8-(1-羟基-2,3-环氧-3-甲基丁基)异黄酮。

化合物 **2** 为淡黄色粉末, 易溶于甲醇、丙酮。HRESI-MS 给出该化合物分子式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (m/z 479.16815 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 计算值为 479.16764), 不饱和度为 12。在 IR 光谱中, 3433 和 1652 cm^{-1} 处有吸收带, 提示该化合物含有羟基和 α,β -不饱和酮, 在 UV 光谱中, 在 260 nm 处有吸收, 说明该化合物含有苯环, 提示该化合物可能为黄酮类化合物。 ^1H NMR 谱(表 1)中给出 1 个典型的黄酮 C-5 号位与分子内羰基形成氢键的羟基信号 δ_{H} 13.03 (s, 1H), 1 个典型的异黄酮 C-2 号位烯氢信号 δ_{H} 8.15 (s, 1H), 2 个典型的黄酮 C-6 号位和 C-8 号位芳氢信号 δ_{H} 6.41 (s, 1H) 和 6.28 (s, 1H), 3 个 1,3,4-三取代苯环氢信号 δ_{H} 7.36 (d, $J=1.8$ Hz, 1H), 7.35 (dd, $J=8.1, 1.8$ Hz,

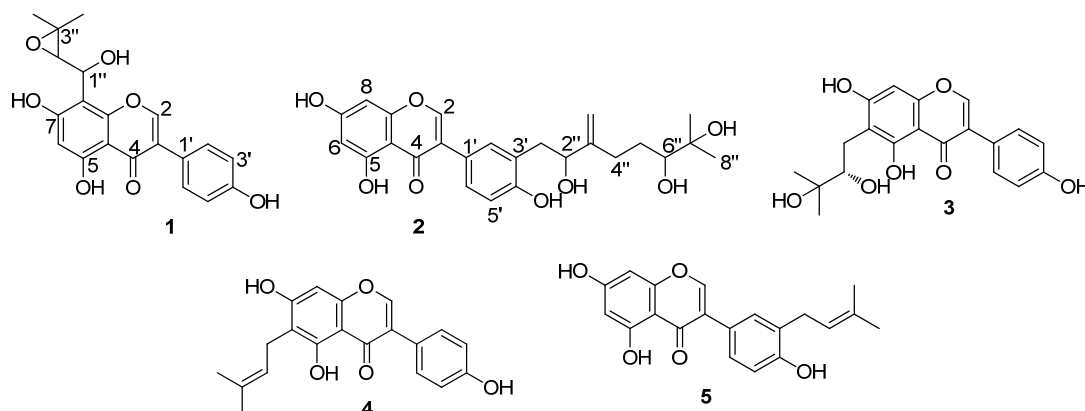


图 1 化合物 **1**~**5** 的结构
Figure 1 Structures of compounds **1**~**5**

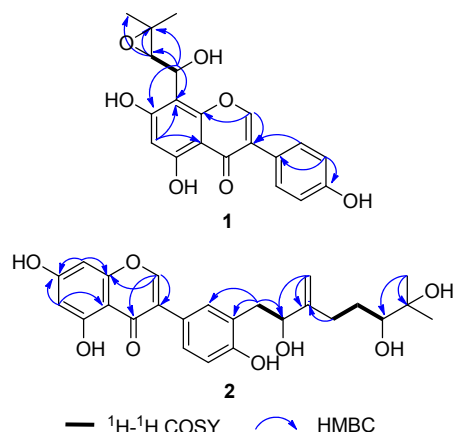


图2 化合物1和2的关键HMBC和 ^1H - ^1H COSY相关
Figure 2 Key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlations of compounds 1 and 2

^1H)和6.88 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 进一步证明该化合物为异黄酮类化合物, 且为 C-3'位被取代的异黄酮类化合物。此外, ^1H NMR 谱中还给出以下支链氢信号: 2个高场烯氢信号 δ_{H} 5.10 (s, 1H)和4.85 (s, 1H), 2个连氧次甲基信号 δ_{H} 4.47 (dd, $J=7.8, 3.2$ Hz, 1H)和3.34 (d, $J=10.5$ Hz, 1H), 3个亚甲基信号 δ_{H} 2.92 (over lap, 2H), 2.50 (m, 1H), 2.20 (m, 1H), 1.50 (m, 1H), 1.47 (m, 1H), 2个甲基信号 δ_{H} 1.13 (s, 6H); ^{13}C NMR 谱中给出25个碳信号, 其中包括1个四取代的苯环(δ_{C} 165.1, 163.9, 159.1, 106.2, 99.8, 94.5), 1个1,3,4-三取代苯环(δ_{C} 157.2, 1133.0, 129.4, 127.0, 123.1, 116.8), 1个 α,β 不饱和酮(δ_{C} 181.7, 154.3, 124.1), 以上信息正好符合异黄酮15个碳的骨架, 此外, 除去异黄酮骨架上的15个碳信号, 说明支链上共有10个碳, 其中包括2个烯碳信号 δ_{C} 152.9, 109.4, 3个连氧次甲基碳信号 δ_{C} 78.8, 76.7和72.8, 3个亚甲基碳信号 δ_{C} 39.4, 30.8和29.6, 2个甲基碳信号 δ_{C} 25.9和25.2。在HSQC谱中 δ_{H} 5.10 (s, 1H)和4.85 (s, 1H)都与 δ_{C} 109.4相关, 说明该化合物含有端烯结构片段; 支链的连接位置可以通过HMBC(图2)确定, δ_{H} 2.92 (2H, over lap)与 δ_{C} 133.0 (C-2'), δ_{C} 157.2 (C-4')和 δ_{C} 127.0 (C-3')相关, 说明支链连接在 C-3'位, 2个甲基氢 Me-7'' δ_{H} 1.13 (s, 6H)与 δ_{C} 78.8 (C-6'')和72.8 (C-7'')相关, 说明2个甲基位于支链末端, 端烯氢 H-10'' δ_{H} 5.10 (s, 1H)和4.85 (s, 1H)与 δ_{C} 152.9 (C-3''), 76.7 (C-2'')和29.6 (C-4'')相关, 说明端烯位于 C-3''位。 ^1H - ^1H COSY 谱(图2)中 H-1'' δ_{H} 2.92 (2H, over lap)与 H-2'' δ_{H} 4.47 (dd, $J=7.8, 3.2$ Hz, 1H)相关, H-5'' δ_{H} 1.50 (m, 1H), 1.47 (m, 1H)分别与 H-6'' δ_{H} 3.34 (d, $J=10.5$ Hz, 1H)和 H-4'' δ_{H} 2.50 (m, 1H), 2.20 (m, 1H)相关, 至此, 可以确定支链为: 2,6,7-三羟基-3-亚甲基-7-甲基-辛基。综上所述, 确定该化合物为 5,7,4'-三羟基-3'-(2,6,7-三羟基-3-亚甲基-7-甲基辛基)异黄酮。

需要指出的是我们试图通过培养单晶和 mosher 反应的方法来确定化合物1和2的绝对构型, 遗憾的是我们都没有成功。化合物3~5为已知化合物, 经理化性质和波谱数据与文献对照分别鉴定为 5,7,4'-三羟基-6-[(*S*)-2,3-二羟基-3-甲基丁基]异黄酮(3)^[13], 5,7,4'-三羟基-6-异戊烯基-异黄酮(4)^[14], 5,7,4'-三羟基-3'-异戊烯基-异黄酮(5)^[15]。

表1 化合物1和2的 ^1H NMR (400 MHz)和 ^{13}C NMR (100 MHz)数据

Table 1 ^1H NMR (400 MHz) and ^{13}C NMR (100 MHz) spectral data of compounds 1 and 2

No.	1 (acetone- d_6)		2 (acetone- d_6)	
	δ_{H} (J in Hz)	δ_{C}	δ_{H} (J in Hz)	δ_{C}
2	8.23 s	154.2, CH	8.15 s	154.3, CH
3		124.5, C		124.1, C
4		181.8, C		181.7, C
4a		107.1, C		106.2, C
5		162.9, C		163.9, C
5-OH	12.98 s		13.03 s	
6	6.15 s	100.2, CH	6.28 s	99.8, CH
7		160.2, C		165.1, C
8		104.0, C	6.41 s	94.5, CH
8a		157.8, C		159.1, C
1'		122.9, C		123.1, C
2'	7.46 d (8.8)	131.2, CH	7.36 d (1.8)	133.0, CH
3'	6.91 d (8.8)	116.1, CH		127.0, C
4'		158.6, C		157.2, C
5'	6.91 d (8.8)	116.1, CH	6.88 d (8.1)	116.8, CH
6'	7.46 d (8.8)	131.2, CH	7.35 dd (8.1, 1.8)	129.4, CH
1''	5.08 d (4.8)	61.5, CH	2.92 over lap	39.4, CH ₂
2''	3.80 d (4.8)	72.4, CH	4.47 dd (7.8, 3.2)	76.7, CH
3''		80.2, C		152.9, C
4''	1.44 s	21.5, CH ₃	2.50 m, 2.20 m	29.6, CH ₂
5''	1.43 s	26.7, CH ₃	1.50 m, 1.47 m	30.8, CH ₂
6''			3.34 d (10.5)	78.8, CH
7''				72.8, C
8''			1.13, s	25.2, CH ₃
3''=CH ₂			5.10 s, 4.85 s	109.4, CH ₂
7''-Me			1.13, s	25.9, CH ₃

1.2 活性测试

采用噻唑蓝(MTT)比色法^[16]测试化合物1~5对促进小鼠成骨细胞增殖作用, 与空白组对比, 化合物4和5在100 $\mu\text{mol/L}$ 时具有一定的促进小鼠成骨细胞增殖作用(表2)。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Bruker AM-400 型核磁共振谱仪(TMS 为内标); Q-TOF Ultima Global GAA076 LC 高分辨质谱仪; Nicolet 6700 红外光谱仪; Agilent 1260 infinity 半制备高效

表2 化合物1~5促进成骨细胞增殖结果^a

Table 2 Effect of compounds 1~5 on the proliferation function of primary osteoblasts

化合物	样品浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	细胞存活率/%
空白	—	100.00 $\pm$ 1.11
1	1	90.18 $\pm$ 4.39**
	10	85.33 $\pm$ 5.04**
	100	84.40 $\pm$ 6.26**
	1	93.84 $\pm$ 2.01**
2	10	90.63 $\pm$ 1.97***
	100	93.17 $\pm$ 2.91**
	1	96.61 $\pm$ 4.22
3	10	101.17 $\pm$ 5.37
	100	105.61 $\pm$ 2.12*
	1	101.26 $\pm$ 5.21
4	10	96.96 $\pm$ 7.26
	100	116.29 $\pm$ 6.21***
	1	97.33 $\pm$ 4.30
5	10	102.13 $\pm$ 2.17
	100	115.84 $\pm$ 6.08***
	1	112.15 $\pm$ 1.34
NaF	10	118.76 $\pm$ 1.23
	100	122.54 $\pm$ 1.76

^a与空白组相比: *表示 $P<0.05$, **表示 $P<0.01$, ***表示 $P<0.001$.

液相色谱仪; 岛津 UV-2401A 型分光光度仪; RD-1 熔点仪(上海精科); 梅特勒-托利多分析天平; XMTD-8222 真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); 反相硅胶 R_p-18 (Merck 公司); 柱层析硅胶(200~300 目, 青岛海洋化工厂); 其余试剂均为分析纯。

2.2 实验样品

大果榕样品于 2015 年 6 月采自海南省昌江县霸王岭自然保护区, 经海南师范大学生命科学学院钟琼芯教授鉴定为桑科榕属植物大果榕(*Ficus auriculata*), 标本保存于海南师范大学热带药用植物化学教育部重点实验室标本室。

2.3 提取分离

大果榕根 15 kg 用 95%乙醇室温提取 3 次, 每次 6 d, 提取液减压浓缩得乙醇浸膏 1.2 kg, 将浸膏悬浮在 2 L 蒸馏水中, 依次用石油醚、乙酸乙酯萃取多次, 得到石油醚部位 220 g、乙酸乙酯部位 80 g。对乙酸乙酯部位进行硅胶柱层析(100~200 目), 以溶剂石油醚/乙酸乙酯($V:V=100:1\sim1:100$)进行梯度洗脱, 每 500 mL 收集馏分, 合并相似馏分得 10 个组分(Fr.1~Fr.10)。Fr.2 经硅胶柱层析(200~300 目), 用石油醚/乙酸乙酯($V:V=100:1\sim1:100$)进行梯度洗脱, 30%、40%和 50%乙酸乙酯洗脱得到的组分经点板检测成分集中, 合并组分用反相硅胶[V (甲醇): V (水)=10:100~100:1]洗脱, 点

板合并相似组分, 得 3 个组分(Fr.2.1~Fr.2.3), Fr.2.1 经半制备高效液相[V (乙腈): V (水)=50:50, 流速 2 mL/L]得化合物 1 ($t=25.7$ min, 1.3 mg)、化合物 3 ($t=32.4$ min, 4.3 mg), Fr.2.2 经半制备高效液相[V (乙腈): V (水)=55:45, 2 mL/L]得化合物 4 ($t=28.2$ min, 2.6 mg)、化合物 5 ($t=26.3$ min, 3.5 mg), Fr.2.3 经半制备高效液相[V (乙腈): V (水)=35:65, 2 mL/L]得化合物 2 ($t=25.7$ min, 1.5 mg)。

5,7,4'-三羟基-8-(1-羟基-2,3-环氧-3-甲基丁基)异黄酮(1): 淡黄色粉末。m.p. 157~158 °C; $[\alpha]_D^{25} +1.5$ (c 0.01, CH₃OH); UV (CH₃OH) λ_{max} ($\log[\epsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})]$): 260 (2.52), 201 (3.56) nm; ¹H NMR 和 ¹³C NMR (400/100 MHz, Acetone-*d*₆)数据见表 1; IR (KBr) ν_{max} : 3430, 3135, 1648, 1396, 1119 cm⁻¹; HR-ESI-MS calcd for C₂₀H₁₉O₇ [M+H]⁺ 371.11253, found 371.11269。

5,7,4'-三羟基-3'-(2,6,7-三羟基-3-亚甲基-7-甲基辛基)异黄酮(2): 淡黄色粉末。m.p. 162~163 °C; $[\alpha]_D^{25} +2.1$ (c 0.01, CH₃OH); UV (CH₃OH) λ_{max} ($\log[\epsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})]$): 260 (0.91), 202 (1.98) nm; ¹H NMR 和 ¹³C NMR (400/100 MHz, acetone-*d*₆)数据见表 1; IR (KBr) ν_{max} : 3432, 3153, 1635, 1396, 1129 cm⁻¹; HR-ESI-MS calcd for C₂₅H₂₈O₈Na [M+Na]⁺ 479.16764, found 479.16815。

2.4 活性测试

抗骨质疏松活性采用噻唑蓝(MTT)法进行: 往单体化合物中加入新生牛血清, 混匀并超声分散, 再加入无血清的 DMEM (dulbecco's modified eagle medium)培养基, 混匀后再超声分散, 用含 10%血清的 DMEM 完全培养基稀释逐级等倍稀释, 分别得浓度为 100、10 和 1 $\mu\text{mol/L}$ 单体化合物悬液。分离原代成骨细胞(OBs)。超净台内取乳鼠头盖骨, 置于预冷的 PBS (phosphate buffer saline)中, 刮除骨膜等其余组织, 将骨片破碎成细小的碎片, 用 0.25%胰蛋白酶消化骨片 20 min, 吸弃胰蛋白酶, PBS 洗去残余的胰蛋白酶, 加入 0.1% II 型胶原酶进行消化, 37 °C 消化 2 次, 每次 1 h; 反复吹打消化好的骨片, 收集消化下来的细胞, 37 °C、5% CO₂ 培养至细胞贴壁, 换液后继续培养, 待细胞生长汇合至 80%左右进行传代培养。细胞生长汇合至 80%后, 胰蛋白酶消化, 以 $2\times 10^4/\text{mL}$ 接种于 96 孔培养板, 37 °C、5% CO₂ 条件下培养至细胞贴壁, 加入不同浓度的单体化合物悬液, 对照组加入等量的 DMEM 完全培养基, 每组设 5 个平行; 分别培养 24、48 和 72 h 后, 加入 5 mg/mL 的 MTT 染液 10 μL , 孵育 4 h, 弃去上清, 每孔加入 100 μL 二甲亚砜, 震荡溶解生成的甲臞紫色晶体, 于 570 nm 处测吸光度(OD)值, 并按下面公式计算细胞存活率: 细

胞存活率(%)=(OD 样品/OD 对照)×100%.

辅助材料(Supporting Information) 新化合物 **1** 和 **2** 的 ^1H NMR, ^{13}C NMR, HSQC, HMBC, ^1H - ^1H COSY, HR-ESI-MS, IR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Chinese Flora Editorial Board of Chinese Academy of Sciences *Flora of China*, Vol. 23, Science Press, Beijing, **1998**, p. 170 (in Chinese).
(中国科学院中国植物志编委会, 中国植物志, 第 23 卷, 科学出版社, 北京, **1998**, p. 170.)
- [2] Institute of Medicinal Plant Development Hainan Branch *Species List of South China Medicinal Plant Garden*, China Agriculture Press, Beijing, **2007**, p. 150 (in Chinese).
(中国医学科学院药用植物研究所海南分所, 南药园植物名录, 中国农业出版社, 北京, **2007**, p. 150.)
- [3] Chiang, Y. M.; Chang, J. Y.; Kuo, C. C.; Kuo, Y. H. *Phytochemistry* **2005**, *66*, 495.
- [4] Parveen, M.; Ghalib, R. M.; Mehdi, S. H.; Rehman, S. H.; Ali, M. *Nat. Prod. Res.* **2009**, *23*, 729.
- [5] Parveen, M.; Ghalib, R. M.; Mehdi, S. H.; Mattu, R. U. H.; Ali, M. *J. Saudi. Chem. Soc.* **2009**, *13*, 287.
- [6] Bankeu, J. J. K.; Khayala, R.; Lenta, B. N.; Nougoue, D. T.; Ngouela, A. A. *J. Nat. Prod.* **2011**, *74*, 1370.
- [7] Kiem, P. V.; Coung, N. X.; Nhiem, N. X.; Thu, V. T.; Ban, N. K.; Tai, B. H.; Kim, Y. H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 633.
- [8] Zaffar, B. M.; Mohd, A.; Rasool, M. S. *Int. Res. J. Pharm.* **2012**, *3*, 140.
- [9] Shao, T. M.; Zheng, C. J.; Han, C. R.; Chen, G. Y.; Dai, C. Y.; Song, X. P.; Zhang, J. C.; Chen, W. H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 3952.
- [10] Shao, T. M.; Song, X. P.; Chen, G. Y.; Han, C. R.; Zheng, C. J.; Yao, G. G. *Chin. Tradit. Herb. Drug* **2013**, *44*, 2208 (in Chinese).
(邵泰明, 宋小平, 陈光英, 韩长日, 郑彩娟, 姚国贵, 中草药, **2013**, *44*, 2208.)
- [11] Shao, T. M.; Song, X. P.; Han, C. R.; Chen, G. Y.; Chen, W. H.; Dai, C. Y.; Song, X. M. *Nat. Prod. Res. Dev.* **2013**, *25*, 624 (in Chinese).
(邵泰明, 宋小平, 韩长日, 陈光英, 陈文豪, 戴春燕, 宋鑫明, 天然产物研究与开发, **2013**, *25*, 624.)
- [12] Tian, X. M.; Chen, S. Z.; Tang, L.; Peng, F. T. *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 1015.
- [13] Matsuda, H.; Mofikawa, T.; Xu, F. M.; Ninomiya, K.; Yoshikawa, M. *Planta Med.* **2004**, *70*, 1201.
- [14] Li, X. L.; Wang, N. L.; Zhang, X.; Yao, X. S. *J. Shenyang Pharm. Univ.* **2005**, *122*, 189 (in Chinese).
(李晓莉, 王乃利, 张雪, 姚新生, 沈阳药科大学学报, **2005**, *122*, 189.)
- [15] Jiang, B.; Han, W. L.; Zhang, Q. W.; Zhang, X. Q.; Ye, W. C. *J. Chin. Med. Mater.* **2012**, *35*, 904 (in Chinese).
(江蓓, 韩伟立, 张庆文, 张晓琦, 叶文才, 中药材, **2012**, *35*, 904.)
- [16] Moamann, T. J. *Immunol. Methods* **1983**, *65*, 55.

(Zhao, X.)