

[成分分析]

桔梗化学成分及其抗肿瘤活性研究

潘娟¹, 张琛¹, 陈午艳³, 刘源¹, 郭明远¹, 马桂琴¹, 杨昊霖², 匡海学¹,
刘艳^{1*}

(1. 黑龙江中医药大学, 教育部北药基础与应用研究重点实验室+中药生物遗传学学科, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 北京中医药大学, 北京 100029; 3. 吉安职业技术学院, 江西 吉安 343000)

摘要: 目的 研究桔梗化学成分及其抗肿瘤活性。方法 采用 HPD-300 大孔树脂、硅胶、ODS 和制备型 HPLC 进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。采用 CCK-8 法测定抗肿瘤活性。结果 从中分离得到 30 个化合物, 分别鉴定为己基- β -槐苷 (1)、(Z)-3-hexenyl-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1'' \rightarrow 2')- β -D-glucopyranoside (2)、(Z)-3-hexenyl-*O*- α -L-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (3)、(6R, 9R)-3-oxo- α -ionol-9-*O*- β -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside (4)、hexyl β -gentiobioside (5)、creoside IV (6)、(E)-2-己基- β -槐糖苷 (7)、(E)-2-己烯基- α -L-阿拉伯吡喃糖基-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (8)、oct-1-en-3-ylarabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -glucopyranoside (9)、(Z)-3-hexenyl *O*- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (10)、党参炔苷元 (11)、octyl β -D-glucopyranoside (12)、香叶醇- β -吡喃葡萄糖苷 (13)、3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-丙烷-1, 2-二醇 (14)、sargentoside D (15)、C-异丙二醇 (16)、erythro-guaiacylglycerol- β -*O*-4'-sinapyl ether (17)、(+)-neo-olivil (18)、去氢二松柏醇 (19)、7-*O*-ethylguaiacylglycerol (20)、dihydrodehydrodiconiferylal (21)、dehydrodiconiferyl-alcohol-4- β -D-glucoside (22)、1, 2-bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1, 3-propanediol (23)、dehydrodiconiferyl alcohol 9'-methyl ether-4-*O*- β -D-glucoside (24)、香草酸 (25)、苜蓿-6-*O*- α -L-阿拉伯吡喃糖基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (26)、2-吡咯烷酮-5 (S)-羧酸乙酯 (27)、dictamtrinor-guaianol A (28)、creol A (29)、黄芩素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (30)。化合物 10、11、16、19、21、29、30 对 HepG2 细胞的 IC₅₀ 值为 10.23~19.34 μ mol/L, 3、4、11、14、16、19、29 对 MCF-7 细胞的 IC₅₀ 值为 16.38~23.67 μ mol/L, 4 对 LN229 细胞的 IC₅₀ 值为 19.23 μ mol/L。结论 化合物 9、10、12、13、18、20、22~24、27~30 为首次从桔梗科分离得到, 2~8、11、15、17、19、21、26 为首次从桔梗属分离得到。化合物 3、4、10、11、14、16、19、21、29、30 具有一定的抗肿瘤活性。

关键词: 桔梗; 化学成分; 分离鉴定; 脂肪族; 苯丙素; 抗肿瘤活性

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2026)02-0461-11

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2026.02.016

Chemical constituents from *Platycodon grandiflorum* and their antitumor activity

PAN Juan¹, ZHANG Chen¹, CHEN Wu-yan³, LIU Yuan¹, GUO Ming-yuan¹, MA Gui-qin¹,
YANG Hao-lin², KUANG Hai-xue¹, LIU Yan^{1*}

(1. Heilongjiang University of Chinese Medicine, Key Laboratory of Basic and Application Research of Beiyao + Traditional Chinese medicine biological genetics, Harbin 150040, China; 2. Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China; 3. Ji'an College, Ji'an 343000, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from *Platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC. and their antitumor activity. **METHODS** Separation and purification were performed using HPD-300 macroporous resin, silica gel, ODS and preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. The antitumor activity was determined by CCK-8 method. **RESULTS** Thirty compounds were isolated and identified as hexyl β -sophoroside (1), (Z)-3-hexenyl-*O*- β -D-

收稿日期: 2025-07-24

基金项目: 黑龙江省“双一流”学科协同创新成果建设项目(LJGXCG2022-096); 黑龙江省“春雁”团队(CYQN24014); 黑龙江省中医药管理局(ZHY2025-280)

作者简介: 潘娟(1987—), 女, 博士, 副研究员, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: panjuan2459@163.com

* 通信作者: 刘艳(1987—), 女, 博士, 教授, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: lifeliuyan@163.com

glucopyranosyl- (1"→2') -β-D-glucopyranoside (2), (Z) -3-hexenyl-O-α-L-arabino- pyranosyl- (1→6) -β-D-glucopyranoside (3), (6R, 9R) -3-oxo-α-ionol-9-O-β-D-glucopyranosyl (1→2) -β-D-glucopyranoside (4), hexyl β-gentiobioside (5), creoside IV (6), (E) -2-hexenyl β-sophoroside (7), (E) -2-hexenyl α-L-arabinopyranosyl- (1 → 6) -β-D-glucopyranoside (8), oct-1-en-3-yl arabinopyranosyl- (1 → 6) -β-D-glucopyranoside (9), (Z) -3-hexenyl O-β-D-glucopyranosyl- (1 → 6) -β-D-glucopyranoside (10), lobetyol (11), octyl β-D-glucopyranoside (12), geranyl-β-glucopyranoside (13), 3-(4-hydroxy-3-methoxy phenyl) propan-1, 2-diol (14), sargentoside D (15), C-veratroylglycol (16), erythro-guaiacylglycerol- β-O-4'-sinapyl ether (17), (+) -neo-olivil (18), cis-dehydrodiconiferyl alcohol (19), 7-O-ethylguaiacylglycerol (20), dihydrodehydrodiconiferylal (21), dehydrodiconiferyl-alcohol-4-β-D-glucoside (22), 1, 2-bis (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -1, 3-propanediol (23), dehydrodiconiferyl alcohol 9'-methyl ether-4-O-β-D-glucoside (24), vanillic acid (25), benzyl-6-O-α-L-arabinopyranosyl β-D-glucopyranoside (26), ethyl-2-pyrrolidinone-5 (S) -carboxylate (27), dictamtrinor-guaianol A (28), creol A (29), baicalein 7-O-β-D-glucopyranoside (30). The IC₅₀ values of compounds 10, 11, 16, 19, 21, 29, 30 on HepG2 cells were 10.23–19.34 μmol/L. The IC₅₀ values of compounds 3, 4, 11, 14, 16, 19, 29 on MCF-7 cells were 16.38–23.67 μmol/L. The IC₅₀ value of compound 4 on LN229 cells was 19.23 μmol/L. **CONCLUSION** Compounds 9, 10, 12, 13, 18, 20, 22–24 and 27–30 are isolated from the Campanulaceae family for the first time, and 2–8, 11, 15, 17, 19, 21 and 26 are first isolated from the *Platycodon* genus. Compounds 3, 4, 10, 11, 14, 16, 19, 21, 29, 30 have certain antitumor activity.

KEY WORDS: *Platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC.; chemical constituents; isolation and identification; aliphatic; phenylpropanoid; antitumor activity

桔梗为桔梗科植物桔梗 *Platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC. 的干燥根, 主要产区为我国东北、华北、华中等地。2025年版《中国药典》记载, 桔梗具有宣肺、利咽、祛痰、排脓功效, 常用于治疗咳嗽痰多、胸闷不畅、咽痛音哑、肺痈吐脓等症^[1]。桔梗含有皂苷、多糖、酚类及少量黄酮、聚炔等活性成分^[2]。现代药理学研究表明, 桔梗在抗肿瘤^[3-5]、抗氧化^[6-7]、抗肥胖^[8]、抗糖尿病^[9-10]、改善认知^[11]等方面均有良好的活性, 具有较高的药用价值。为了进一步丰富桔梗的化学成分, 并为后续其活性及作用机制研究提供参考, 本实验对桔梗70%乙醇提取物中的非皂苷类化学成分进行分离鉴定, 得到30个化合物, 包括13个脂肪族化合物、11个苯丙素类化合物和6个其它类化合物, 可为桔梗药用植物资源的深入开发利用提供参考。

1 材料

Waters 2695-2998-2424 型分析高效液相色谱 (HPLC) 仪 (美国 Waters 公司); CBM-20A 型制备 HPLC, 配备示差折光检测器 (日本 Shimadzu 公司); Bruker-600 型超导核磁共振光谱仪 (德国 Bruker 公司); AB Sciex Triple TOF 5600⁺ system 型超高效液相色谱仪 (美国 Thermo Fisher Scientific

公司); HPD-300 大孔树脂 (日本三菱公司); 硅胶填料、薄层色谱硅胶板 (青岛海洋化工有限公司); ODS 填料 (日本 YMC 公司)。除超纯水和色谱甲醇外, 其余试剂均为分析纯 (天津市富宇精细化工有限公司); CCK-8 试剂盒 (南京建成生物工程研究所)。HepG2、MCF-7、LN229 细胞 (武汉大学细胞保藏中心)。

桔梗于2021年8月采收自黑龙江省哈尔滨市阿城区, 阴干后, 经黑龙江中医药大学药学院樊锐锋副教授鉴定为桔梗科植物桔梗 *Platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC. 的干燥根, 凭证标本 (编号 20210821) 保存于黑龙江中医药大学中药化学教研室。

2 提取与分离

取60 kg 干燥桔梗, 以液料比15:1加入70%乙醇提取3次, 每次2 h, 收集提取液并浓缩, 得到总提取物4.0 kg。总提取物通过HPD-300大孔树脂分离, 依次以水、40%乙醇洗脱、60%乙醇洗脱, 得到水部位(345 g)、40%乙醇部位(550 g)和60%乙醇部位(1 350 g)。取40%乙醇洗脱部位345 g, 采用硅胶柱层析法分离, 用极性增强的二氯甲烷-甲醇(1:0~0:1)洗脱可溶部分, 得到10个流分 (Fr. I ~Fr. X)。

Fr. III 经 ODS 反相柱色谱分离, 以甲醇-水 (1:9~1:0) 洗脱, 得 6 个组分 Fr. III1~Fr. III6, Fr. III1 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 43:57) 分离, 得化合物 **12** (2.5 mg, $t_R = 16.0$ min)、**14** (8.9 mg, $t_R = 14.7$ min)。

Fr. IV 经 ODS 反相柱色谱分离, 以甲醇-水 (1:9~1:0) 梯度洗脱, 得到 4 个组分 (Fr. IV1~Fr. IV4), Fr. IV1 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 33:67) 分离, 得化合物 **3** (2.6 mg, $t_R = 9.2$ min)、**6** (4.1 mg, $t_R = 8.8$ min); Fr. IV2 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 33:67) 分离, 得化合物 **2** (3.3 mg, $t_R = 9.5$ min); Fr. IV3 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 33:67) 分离, 得化合物 **1** (2.8 mg, $t_R = 11.6$ min); Fr. IV4 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 51:49) 分离, 得化合物 **7** (8.7 mg, $t_R = 15.5$ min)。

Fr. V 经 ODS 反相柱色谱分离, 以甲醇-水 (1:9~1:0) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 (Fr. V1~Fr. V5), Fr. V1 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 33:67) 分离, 得化合物 **9** (3.4 mg, $t_R = 11.7$ min); Fr. V2 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 40:60) 分离, 得化合物 **8** (11.7 mg, $t_R = 14.1$ min); Fr. V3 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 43:57) 分离, 得化合物 **5** (3.3 mg, $t_R = 14.1$ min)、**10** (2.7 mg, $t_R = 15.1$ min)、**4** (4.2 mg, $t_R = 16.6$ min)、**15** (56.4 mg, $t_R = 15.6$ min); Fr. V4 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 51:49) 分离, 得化合物 **11** (3.2 mg, $t_R = 15.6$ min)、**13** (6.7 mg, $t_R = 16.9$ min)。

Fr. VII 经 ODS 反相柱色谱分离, 以甲醇-水 (1:9~1:0) 梯度洗脱, 得到 20 个组分 (Fr. VII1~Fr. VII20), Fr. I5 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 58:42) 分离, 得化合物 **16** (2.5 mg, $t_R = 23.0$ min)、**2** (3.1 mg, $t_R = 28$ min); Fr. VII8 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 62:38) 分离, 得化合物 **20** (2.2 mg, $t_R = 34.0$ min); Fr. VII9 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 55:45) 分离, 得化合物 **24** (2.8 mg, $t_R = 23.0$ min); Fr. VII15 经制备型 HPLC (甲醇-水 65:35) 分离, 得化合物 **28** (2.3 mg, $t_R = 28.0$ min)。

Fr. VIII 经 ODS 反相柱色谱分离, 以甲醇-水 (3:7~1:0) 梯度洗脱, 得到 15 个组分 (Fr. VIII1~Fr. VIII15), Fr. VIII6 经制备型 HPLC 分离, 得化合物 **21** (2.6 mg, $t_R = 18$ min, 流动相甲醇-水 48:52)、**19**

(4.1 mg, $t_R = 22$ min, 流动相甲醇-水 57:43); Fr. VIII8 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 46:54) 分离, 得化合物 **25** (3.3 mg, $t_R = 20$ min)、**26** (2.8 mg, $t_R = 23$ min); Fr. VIII9 经制备型 HPLC 分离, 得化合物 **29** (3.0 mg, $t_R = 18$ min, 流动相甲醇-水 49:51)、化合物 **22** (3.2 mg, $t_R = 21$ min, 流动相甲醇-水 51:49); Fr. VIII5 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 44:56) 分离, 得化合物 **30** (3.0 mg, $t_R = 18$ min)。

Fr. IX 经 ODS 反相柱色谱分离, 以甲醇-水 (1:9~1:0) 梯度洗脱, 得到 22 个组分 (Fr. IX1~Fr. IX22), Fr. IX9 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 63:37) 分离, 得化合物 **18** (3.4 mg, $t_R = 23$ min); Fr. IX11 经制备型 HPLC 分离, 得化合物 **7** (4.1 mg, $t_R = 14.1$ min, 流动相甲醇-水 40:60)、**23** (3.3 mg, $t_R = 16$ min, 流动相甲醇-水 43:57); Fr. IX8 经制备型 HPLC (流动相甲醇-水 51:49) 分离, 得化合物 **27** (4.2 mg, $t_R = 16$ min)。制备型 HPLC 的体积流量均为 5 mL/min。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 425.2038 [M-H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 4.61 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1''), 4.40 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.91 (1H, m, H-1), 3.86 (1H, dd, $J = 1.1, 12.0$ Hz, H-6'), 3.82 (1H, dd, $J = 1.1, 12.0$ Hz, H-6''a), 3.68 (1H, td, $J = 5.7, 12.0$ Hz, H-6''b), 3.65 (1H, td, $J = 5.7, 12.0$ Hz, H-6'), 3.58 (1H, m, H-1), 3.55 (1H, t, $J = 8.7$ Hz, H-3'), 3.43 (1H, t, $J = 8.2$ Hz, H-2'), 3.38 (1H, t, $J = 8.9$ Hz, H-3''), 3.33 (1H, m, H-4'), 3.30 (1H, m, H-4''), 3.28 (1H, m, H-5''), 3.25 (1H, m, H-2''), 3.21 (1H, m, H-5'), 1.61 (2H, m, H-2), 1.29~1.41 (6H, m, H-3~5), 0.91 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 104.8 (C-1''), 102.9 (C-1'), 82.6 (C-2'), 78.2 (C-5'), 77.9 (C-5''), 77.7 (C-3', 3''), 75.9 (C-2''), 71.4 (C-4', 4''), 71.1 (C-1), 62.7 (C-6'), 62.6 (C-6''), 32.8 (C-4), 30.7 (C-2), 26.7 (C-3), 23.7 (C-5), 14.4 (C-6)。以上核磁数据与文献 [12] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为己基- β -槐苷。

化合物 **2**: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 423.1892 [M-H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 5.45 (1H, dtt, $J = 2.7, 7.1, 11.0$ Hz, H-4),

5.38 (1H, dtt, $J=2.7, 7.1, 11.0$ Hz, H-3), 4.60 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H-1''), 4.42 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 3.88 (1H, m, H-1a), 3.85 (1H, brs, H-6'), 3.83 (1H, brs, H-6''), 3.70 (1H, dd, $J=4.9, 11.9$ Hz, H-6''), 3.67 (1H, dd, $J=5.5, 13.0$ Hz, H-6'), 3.59 (1H, t, $J=7.5$ Hz, H-1b), 3.55 (1H, m, H-5'), 3.42 (1H, t, $J=8.2$ Hz, H-2'), 3.38 (2H, m, H-3', 3''), 3.33 (2H, m, H-4', 4''), 3.26 (1H, m, H-5''), 3.24 (1H, t, $J=8.5$ Hz, H-2''), 2.38 (2H, q, $J=7.0$ Hz, H-2), 2.08 (2H, m, H-5), 0.97 (3H, t, $J=7.5$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 134.5 (C-4), 125.9 (C-3), 104.9 (C-1''), 102.9 (C-1'), 82.9 (C-2'), 78.2 (C-5''), 77.8 (C-3', 5', 3''), 75.9 (C-2''), 71.3 (C-4', 4''), 70.5 (C-1), 62.6 (C-6', 6''), 28.8 (C-2), 21.6 (C-5), 14.7 (C-6)。以上核磁数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定该化合物为 (*Z*)-3-hexenyl-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2')- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 3: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 393.1765 [M-H] $^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 5.46 (1H, m, H-3), 5.38 (1H, m, H-4), 4.31 (1H, d, $J=6.8$ Hz, H-1''), 4.27 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 4.09 (1H, dd, $J=2.2, 11.3$ Hz, H-6'), 3.87 (1H, m, H-5''), 3.84 (1H, dd, $J=2.1, 7.8$ Hz, H-6), 3.80 (1H, m, H-4''), 3.73 (1H, dd, $J=5.6, 11.3$ Hz, H-6'), 3.59 (1H, m, H-2''), 3.54 (1H, m, H-6), 3.18~3.53 (6H, m, H-2'~5', 3'', 5''), 2.38 (2H, q, $J=7.3$ Hz, H-5), 2.08 (2H, m, H-2), 0.97 (3H, t, $J=7.6$ Hz, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 134.5 (C-3), 125.9 (C-4), 105.1 (C-1''), 104.4 (C-1'), 77.9 (C-3'), 76.9 (C-5'), 75.0 (C-2'), 74.2 (C-3''), 72.4 (C-2''), 71.6 (C-4'), 70.6 (C-6), 69.4 (C-6', 4''), 66.7 (C-5''), 28.8 (C-5), 21.5 (C-2), 14.6 (C-1)。以上核磁数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定该化合物为 (*Z*)-3-hexenyl-*O*- α -*L*-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 4: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 533.2595 [M+H] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 5.88 (1H, brs, H-4), 5.76 (1H, dd, $J=7.0, 15.4$ Hz, H-8), 5.66 (1H, dd, $J=9.2, 15.4$ Hz, H-7), 4.58 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 4.47 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 4.46 (1H, m, H-9), 3.84

(1H, dd, $J=2.2, 11.9$ Hz, H-6'a), 3.81 (1H, dd, $J=2.3, 11.9$ Hz, H-6''a), 3.70 (1H, dd, $J=5.1, 11.9$ Hz, H-6''b), 3.65 (1H, dd, $J=5.3, 11.9$ Hz, H-6'b), 3.55 (1H, m, H-5'), 3.42 (1H, dd, $J=7.8, 9.2$ Hz, H-2'), 3.38 (2H, m, H-3', 3''), 3.33 (1H, m, H-4'), 3.32 (1H, m, H-4''), 3.26 (1H, m, H-5''), 3.24 (1H, dd, $J=7.8, 9.2$ Hz, H-2''), 2.69 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-6), 2.43 (1H, d, $J=16.7$ Hz, H-2b), 2.05 (1H, d, $J=16.7$ Hz, H-2a), 1.94 (3H, d, $J=1.0$ Hz, H-13), 1.30 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-11), 1.01 (3H, s, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 202.0 (C-3), 165.8 (C-5), 138.0 (C-8), 129.6 (C-7), 126.2 (C-4), 105.6 (C-1'), 101.1 (C-1''), 83.8 (C-2'), 78.4 (C-3'), 78.1 (C-5'), 78.0 (C-3'', 5''), 77.7 (C-9), 76.3 (C-2''), 71.4 (C-4'), 71.2 (C-4''), 62.7 (C-6'), 62.5 (C-6''), 56.7 (C-6), 48.3 (C-2), 37.1 (C-1), 28.0 (C-12), 27.7 (C-11), 23.8 (C-13), 21.5 (C-10)。以上核磁数据与文献[15]报道基本一致,故鉴定该化合物为 (*6R, 9R*)-3-oxo- α -ionol-9-*O*- β -*D*-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 5: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 425.2052 [M-H] $^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 4.37 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1''), 4.25 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 4.14 (1H, brd, $J=10.7$ Hz, H-6'a), 3.88 (1H, m, H-1b), 3.86 (1H, dd, $J=2.9, 11.9$ Hz, H-6'a), 3.79 (1H, dd, $J=9.1, 14.6$ Hz, H-6'b), 3.68 (1H, dd, $J=5.3, 11.9$ Hz, H-6''b), 3.54 (1H, dd, $J=6.8, 9.4$ Hz, H-1a), 3.44 (1H, m, H-5'), 3.35 (2H, m, H-3', 3''), 3.33 (1H, m, H-4'), 3.28 (1H, dd, $J=6.9, 8.6$ Hz, H-4''), 3.26 (1H, m, H-5''), 3.21 (1H, t, $J=8.3$ Hz, H-2''), 3.17 (1H, m, H-2'), 1.31~1.41 (6H, m, H-3~5), 0.91 (3H, t, $J=6.6$ Hz, H-6), 1.62 (2H, m, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 104.8 (C-1''), 104.4 (C-1'), 78.0 (C-3', 3', 5''), 77.0 (C-5'), 75.1 (C-2', 2''), 71.6 (C-4'), 71.4 (C-4''), 71.1 (C-1), 69.8 (C-6'), 62.7 (C-6''), 32.9 (C-4), 30.8 (C-2), 26.8 (C-3), 23.7 (C-5), 14.4 (C-6)。以上核磁数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定该化合物为 hexyl β -gentiobioside。

化合物 6: 白色固体, HR-ESI-MS m/z :

397.2066 [M+H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 4.32 (1H, d, *J*=6.8 Hz, H-1''), 4.26 (1H, d, *J*=7.9 Hz, H-1'), 4.08 (1H, brd, *J*=11.3 Hz, H-6'a), 3.88 (1H, m, H-1a), 3.86 (1H, m, H-5'a), 3.82 (1H, m, H-4''), 3.74 (1H, m, H-6'b), 3.60 (1H, m, H-2''), 3.54 (1H, dd, *J*=5.2, 12.1 Hz, H-1b), 3.53 (1H, m, H-3''), 3.52 (1H, m, H-5''b), 3.44 (1H, m, H-5'), 3.37 (2H, m, H-3', 4'), 3.19 (1H, m, H-2'), 1.62 (2H, m, H-2), 1.39 (2H, m, H-3), 1.32 (2H, m, H-4), 1.29 (2H, m, H-5), 0.90 (3H, t, *J*=6.9 Hz, H-6); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 105.0 (C-1''), 104.2 (C-1'), 77.8 (C-3'), 76.6 (C-5'), 74.9 (C-2'), 74.1 (C-3''), 72.3 (C-2''), 71.4 (C-4'), 71.0 (C-1), 69.4 (C-6', 4''), 66.7 (C-5''), 32.8 (C-4), 30.7 (C-2), 26.7 (C-3), 23.6 (C-5), 14.4 (C-6)。以上核磁数据与文献 [16] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 creoside IV。

化合物 7: 白色固体, HR-ESI-MS *m/z*: 423.1891 [M-H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 5.77 (1H dt, *J*=6.9, 14.4, 15.4 Hz, H-3), 5.59 (1H, dt, *J*=6.1, 12.6, 15.4 Hz, H-2), 4.60 (1H, d, *J*=7.9 Hz, H-1''), 4.43 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-1'), 4.31 (1H, dd, *J*=5.9, 11.8 Hz, H-1), 4.11 (1H, dd, *J*=6.5, 11.8 Hz, H-1), 3.83 (1H, brt, *J*=12.5 Hz, H-6'), 3.80 (1H, brt, *J*=12.5 Hz, H-6''), 3.67 (1H, dd, *J*=5.2, 12.5 Hz, H-6''), 3.64 (1H, dd, *J*=6.5, 12.5 Hz, H-6'), 3.54 (1H, t, *J*=9.0 Hz, H-3'), 3.43 (1H, t, *J*=8.0 Hz, H-2'), 3.36 (1H, brt, *J*=8.8 Hz, H-3''), 3.33 (1H, dd, *J*=8.6, 9.0 Hz, H-4'), 3.30 (1H, m, H-4''), 3.28 (1H, m, H-5''), 3.24 (1H, dd, *J*=7.9, 8.8 Hz, H-2''), 3.20 (1H, m, H-5'), 2.02 (2H, dd, *J*=7.1, 14.4 Hz, H-4), 1.40 (2H, qt, *J*=7.4, 7.4 Hz, H-5), 0.90 (3H, t, *J*=7.4, Hz, H-6); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 136.0 (C-2), 127.0 (C-3), 104.7 (C-1''), 101.7 (C-1'), 82.6 (C-2'), 78.1 (C-3', 3''), 77.9 (C-5', 5''), 75.7 (C-2''), 71.3 (C-4', 4''), 71.2 (C-1), 62.5 (C-6', 6''), 35.4 (C-4), 23.3 (C-5), 14.0 (C-6)。以上核磁数据与文献 [12] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 (*E*) 2-己基-β-槐糖苷。

化合物 8: 白色固体, HR-ESI-MS *m/z*: 393.1780 [M-H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz)

δ: 5.78 (1H, dt, *J*=6.8, 14.6 Hz, H-3), 5.61 (1H, dt, *J*=6.2, 14.6 Hz, H-2), 4.33 (1H, d, *J*=7.1 Hz, H-1''), 4.32 (1H, m, H-1), 4.30 (1H, d, *J*=7.7 Hz, H-1'), 4.10 (2H, dd, *J*=7.1, 11.6 Hz, H-1, 6'), 3.90 (1H, dd, *J*=2.9, 12.5 Hz, H-5''), 3.84 (1H, m, H-4''), 3.75 (1H, dd, *J*=5.5, 11.3 Hz, H-6'), 3.62 (1H, m, H-2''), 3.21~3.57 (6H, m, H-2'~5', 3'', 5''), 2.05 (2H, dd, *J*=7.7, 14.3 Hz, H-4), 1.44 (2H, qt, *J*=7.4, 7.3 Hz, H-5), 0.93 (3H, t, *J*=7.4 Hz, H-6); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 136.0 (C-2), 127.2 (C-3), 105.0 (C-1''), 103.0 (C-1'), 77.8 (C-3'), 76.6 (C-5'), 74.8 (C-2'), 74.1 (C-3''), 72.3 (C-4'), 71.4 (C-2''), 71.1 (C-1), 69.4 (C-6', 4''), 66.7 (C-5''), 35.4 (C-4), 23.2 (C-5), 14.0 (C-6)。以上核磁数据与文献 [12] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 (*E*) -2-己烯基-α-*L*-阿拉伯吡喃-(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 9: 白色固体, HR-ESI-MS *m/z*: 423.2228 [M+H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 5.87 (1H, m, H-2), 5.22 (1H, brd, *J*=10.4 Hz, H-1a), 5.12 (1H, brd, *J*=17.3 Hz, H-1b), 4.35 (1H, d, *J*=2.5 Hz, H-1''), 4.34 (1H, d, *J*=4.0 Hz, H-1'), 4.13 (1H, q, *J*=6.5 Hz, H-3), 4.04 (1H, brd, *J*=11.2 Hz, H-6'a), 3.86 (1H, m, H-4''), 3.86 (1H, dd, *J*=3.0, 17.2 Hz, H-5'a), 3.74 (1H, dd, *J*=2.58, 10.3 Hz, H-6'b), 3.59 (1H, m, H-3''), 3.56 (1H, m, H-2''), 3.55 (1H, m, H-5''b), 3.34 (3H, m, H-3'~5'), 3.23 (1H, t, *J*=7.8 Hz, H-2'), 1.69 (1H, m, H-4a), 1.52 (1H, m, H-4b), 1.38 (2H, m, H-5), 1.32 (2H, m, H-6), 1.31 (2H, m, H-7), 0.91 (3H, t, *J*=6.9 Hz, H-8); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 140.7 (C-2), 116.3 (C-1), 104.8 (C-1''), 103.2 (C-1'), 82.9 (C-3), 77.9 (C-3'), 76.6 (C-5'), 75.1 (C-2'), 74.0 (C-3''), 72.2 (C-2''), 71.3 (C-4'), 69.3 (C-4''), 69.1 (C-6'), 66.5 (C-5''), 35.6 (C-4), 32.9 (C-6), 25.6 (C-5), 23.6 (C-7), 14.4 (C-8)。以上核磁数据与文献 [17] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 oct-1-en-3-yl arabinopyranosyl-(1→6)-β-glucopyranoside。

化合物 10: 白色固体, HR-ESI-MS *m/z*: 423.1865 [M-H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 5.34 (1H, m, H-3), 5.45 (1H, m, H-4), 4.32

(1H, d, $J=6.8$ Hz, H-1''), 4.24 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H-1'), 4.09 (1H, dd, $J=2.3, 11.4$ Hz, H-6' b), 3.87 (1H, dd, $J=3.3, 12.3$ Hz, H-6''), 3.80 (1H, m, H-1), 3.73 (1H, dd, $J=5.6, 11.4$ Hz, H-6'a), 3.59 (1H, m, H-6''), 3.44 (1H, m, H-5'), 3.53 (1H, m, H-1), 3.34 (1H, m, H-4', 5''), 3.33 (2H, m, H-3', 3''), 3.18 (1H, m, H-4''), 3.17 (1H, m, H-2'), 3.15 (1H, m, H-2''), 2.19 (2H, t, $J=7.4$ Hz, H-2), 2.08 (2H, m, H-5), 0.92 (3H, d, $J=6.7$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 134.5 (C-4), 125.9 (C-3), 104.8 (C-1''), 104.3 (C-1'), 78.9 (C-3'), 78.0 (C-3'', 5''), 77.0 (C-5'), 75.1 (C-2''), 75.0 (C-2'), 71.5 (C-4'), 71.4 (C-4''), 70.6 (C-1), 69.8 (C-6'), 62.7 (C-6''), 28.8 (C-2), 21.5 (C-5), 14.6 (C-6)。以上核磁数据与文献 [18] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 (*Z*)-3-hexenyl *O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 11: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 252.159 7 [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 6.33 (1H, m, H-2), 5.81 (1H, m, H-11), 5.57 (1H, m, H-10), 5.54 (1H, m, H-3), 4.62 (1H, s, H-8), 4.22 (1H, d, $J=6.7$ Hz, H-9), 3.98 (2H, t, $J=6.8$ Hz, H-14), 2.16 (2H, dd, $J=7.2$ Hz, 14.3, H-12), 1.81 (3H, dd, $J=1.7, 6.9$ Hz, H-1), 1.64 (2H, m, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 145.2 (C-2), 135.1 (C-11), 129.6 (C-10), 110.5 (C-3), 81.5 (C-4), 78.0 (C-5), 76.6 (C-9), 72.6 (C-7), 71.2 (C-6), 67.7 (C-8), 62.3 (C-14), 33.0 (C-13), 29.7 (C-12), 18.9 (C-1)。以上核磁数据与文献 [19] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为党参炔苷元。

化合物 12: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 288.936 9 [M-H] $^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 4.25 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H-1'), 3.90 (2H, m, H-8), 3.86 (1H, dd, $J=2.0, 11.9$ Hz, H-6' b), 3.67 (1H, dd, $J=5.5, 11.9$ Hz, H-6'a), 3.25~3.34 (3H, m, H-3'~5'), 3.16 (2H, m, H-2'), 1.62 (2H, m, H-7), 1.29~1.39 (10H, m, H-2~6), 0.90 (3H, t, $J=6.8$ Hz, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 104.3 (C-1'), 78.0 (C-3'), 77.7 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.5 (C-4'), 70.9 (C-8), 62.7 (C-6'), 33.0 (C-7), 30.8 (C-

6), 30.6 (C-5), 30.4 (C-4), 27.7 (C-3), 23.7 (C-2), 14.4 (C-1)。以上核磁数据与文献 [20] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 octyl β -*D*-glucopyranoside。

化合物 13: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 334.222 2 [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 600 MHz) δ : 5.57 (1H, m, H-2), 5.14 (1H, m, H-6), 4.92 (2H, m, H-1), 4.63 (2H, m, H-1', 6'), 4.57 (1H, m, H-5'), 4.42 (1H, m, H-4'), 4.26 (1H, o, H-3'), 3.96~4.07 (1H, m, H-2'), 2.01~2.09 (4H, m, H-4, 5), 1.64 (3H, d, $J=10.6$ Hz, H-10), 1.59 (3H, d, $J=11.0$ Hz, H-9), 1.54 (3H, d, $J=10.9$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 150 MHz) δ : 139.7 (C-3), 131.4 (C-7), 124.4 (C-6), 121.5 (C-2), 103.4 (C-1'), 78.5 (C-3'), 78.4 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.6 (C-4'), 65.7 (C-1), 62.7 (C-6'), 39.6 (C-4), 26.5 (C-5), 25.6 (C-9), 17.6 (C-8), 16.3 (C-10)。以上核磁数据与文献 [21] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为香叶醇- β -吡喃葡萄糖苷。

化合物 14: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 197.083 3 [M-H] $^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 6.82 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.70 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.65 (1H, dd, $J=2.0, 8.0$ Hz, H-6), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃), 3.76 (1H, m, H-8), 3.48 (1H, dd, $J=4.4, 11.2$ Hz, H-9), 3.42 (1H, dd, $J=6.2, 11.2$ Hz, H-9), 2.72 (1H, dd, $J=5.7, 13.7$ Hz, H-7), 2.59 (1H, dd, $J=7.4, 13.7$ Hz, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 148.8 (C-3), 145.9 (C-4), 131.6 (C-1), 122.9 (C-6), 116.0 (C-5), 114.1 (C-2), 74.7 (C-8), 66.5 (C-9), 56.3 (3-OCH₃), 40.6 (C-7)。以上核磁数据与文献 [22] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-丙烷-1, 2-二醇。

化合物 15: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 523.221 1 [M-H] $^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.02 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-1), 6.69 (1H, brs, H-4), 6.66 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.63 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-10), 6.60 (1H, brs, H-2'), 6.53 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6'), 4.84 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''), 3.87 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-6''), 3.76 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.74 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.71 (1H, dd, $J=3.3, 12.0$ Hz, H-6''), 3.62 (2H, m, H-6a, 7a), 3.57 (2H, m, H-6a, 7a), 3.49 (1H,

dd, $J=6.2, 9.1$ Hz, H-2''), 3.47 (1H, t, $J=8.7$ Hz, H-3''), 3.41 (2H, m, H-4'', 5''), 2.71 (1H, m, H-8), 2.60 (1H, m, H-5), 1.90 (2H, m, H-6, 7); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 150.3 (C-3'), 148.8 (C-4'), 146.0 (C-2), 145.3 (C-3), 137.4 (C-9), 133.9 (C-1'), 122.9 (C-10), 122.7 (C-6'), 117.5 (C-1), 115.8 (C-5'), 114.2 (C-4), 113.5 (C-2'), 102.9 (C-1''), 78.1 (C-5''), 77.6 (C-3''), 74.8 (C-2''), 71.3 (C-4''), 62.4 (C-6''), 62.2 (C-6a), 62.1 (C-7a), 56.5 (4'-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 44.1 (C-6, 7), 36.0 (C-5, 8)。以上核磁数据与文献 [23] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 sargentodoside D。

化合物 16: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 213.076 2 [M+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.59 (1H, dd, $J=2.0, 8.2$ Hz, H-6), 7.57 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.88 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 5.11 (1H, dd, $J=3.8, 5.0$ Hz, H-8), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃), 3.88 (1H, m, H-9), 3.73 (1H, m, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 199.6 (C-7), 153.7 (C-4), 149.2 (C-3), 128.0 (C-1), 125.1 (C-6), 115.9 (C-5), 112.4 (C-2), 75.4 (C-8), 66.2 (C-9), 56.4 (3-OCH₃)。以上核磁数据与文献 [24] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 C-异丙二醇。

化合物 17: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 405.157 9 [M-H]⁻。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 6.99 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-2), 6.79 (1H, dd, $J=1.7, 8.2$ Hz, H-6), 6.76 (1H, brs, H-5), 6.74 (4H, s, H-2', 6'), 6.54 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H-7'), 6.32 (1H, dt, $J=5.6, 11.3, 16.2$ Hz, H-8'), 4.92 (1H, d, $J=4.9$ Hz, H-7), 4.22 (2H, dd, $J=1.5, 5.8$ Hz, H-9'), 4.21 (1H, m, H-8), 3.89 (1H, dd, $J=5.5, 12.0$ Hz, H-9a), 3.83 (9H, s, 3, 3', 5'-OCH), 3.56 (1H, dd, $J=3.5, 12.0$ Hz, H-9b); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 154.6 (C-3', 5'), 148.7 (C-4), 146.8 (C-3), 136.4 (C-4'), 134.8 (C-1'), 133.8 (C-1), 131.4 (C-7'), 129.8 (C-8'), 120.6 (C-6), 115.7 (C-5), 111.4 (C-2), 104.9 (C-2', 6'), 87.5 (C-8), 74.0 (C-7), 63.6 (C-9'), 61.5 (C-9), 56.7 (3, 3'-OCH₃), 56.4 (5'-OCH₃)。以上核磁数据与文献 [25] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 erythroguaiacylglycerol- β -O-4'-sinapyl ether。

化合物 18: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 376.148 0 [M+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.03 (2H, d, $J=1.8$ Hz, H-2, 2'), 6.88 (2H, dd, $J=8.0, 1.8$ Hz, H-6, 6'), 6.80 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-5, 5'), 4.93 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-7, 7'), 3.87 (3H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.70 (2H, dd, $J=11.3, 3.4$ Hz, H-9a, 9'a), 3.60 (2H, dd, $J=11.3, 5.3$ Hz, H-9b, 9'b), 2.32 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 149.1 (C-3, 3'), 147.3 (C-4, 4'), 134.9 (C-1, 1'), 120.5 (C-6, 6'), 116.0 (C-5, 5'), 111.1 (C-2, 2'), 84.4 (C-7, 7'), 61.8 (C-9, 9'), 56.4 (3, 3'-OCH₃), 55.4 (C-8, 8')。以上核磁数据与文献 [26] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 (+)-neo-olivil。

化合物 19: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 357.132 0 [M-H]⁻。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 600 MHz) δ : 7.33 (1H, d, $J=1.4$ Hz, H-2), 7.25 (1H, m, H-6), 7.09 (1H, brs, H-2', 6'), 6.66 (1H, dt, $J=11.6, 11.8$ Hz, H-8'), 6.20 (1H, m, H-5), 6.10 (1H, d, $J=6.7$ Hz, H-7'), 4.86 (1H, d, $J=5.8$ Hz, H-7), 4.27 (2H, m, H-9), 4.23 (1H, m, H-8), 3.98 (2H, dd, $J=6.4, 12.4$ Hz, H-9'), 3.83 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.63 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 150 MHz) δ : 148.7 (C-4'), 148.4 (C-3), 148.2 (C-4), 144.4 (C-3'), 133.5 (C-1), 132.3 (C-1'), 131.1 (C-5'), 130.3 (C-7'), 130.0 (C-8'), 119.7 (C-6), 118.6 (C-6'), 116.5 (C-5), 114.2 (C-2'), 110.7 (C-2), 88.7 (C-7), 64.1 (C-9), 59.4 (C-9'), 56.1 (3'-OCH₃), 55.7 (3-OCH₃), 54.6 (C-8)。以上核磁数据与文献 [27] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为去氢二松柏醇。

化合物 20: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 265.104 8 [M+Na]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 600 MHz) δ : 7.28 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2), 7.25 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 7.16 (1H, dd, $J=1.6, 8.0$ Hz, H-6), 4.72 (1H, d, $J=6.7$ Hz, H-7), 4.30 (1H, m, H-9a), 4.07 (1H, dd, $J=3.7, 11.2$ Hz, H-1'b), 3.92 (1H, dd, $J=6.1, 11.2$ Hz, H-1'a), 3.71 (3H, s, 3-OCH₃), 3.58 (1H, m, H-8), 3.45 (1H, m, H-9b), 1.16 (3H, t, $J=7.0$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 150 MHz) δ : 148.6 (C-3), 147.8 (C-4), 131.8 (C-1), 121.1 (C-6), 83.6 (C-7), 76.9 (C-8), 64.3 (C-1'), 63.8 (C-9),

55.7 (3-OCH₃), 15.5 (C-2')。以上核磁数据与文献 [28] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 7-*O*-ethylguaiaicylglycerol。

化合物 **21**: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 361.245 2 [M+H]⁺。¹H-NMR (C₅D₅N, 600 MHz) δ : 7.33 (1H, d, $J=1.3$ Hz, H-2'), 7.25 (1H, dd, $J=1.3, 8.2$ Hz, H-6'), 7.21 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 7.07 (1H, brs, H-2), 6.92 (1H, brs, H-6), 6.07 (1H, d, $J=6.8$ Hz, H-7'), 4.27 (1H, dd, $J=5.4, 10.3$ Hz, H-9'a), 4.21 (1H, dd, $J=7.0$ Hz, 10.3, H-9'b), 3.97 (1H, q, $J=6.4$ Hz, H-8'), 3.92 (2H, t, $J=6.2$ Hz, H-9), 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.61 (3H, s, 3-OCH₃), 2.87 (2H, t, $J=7.6$ Hz, H-7), 2.08 (2H, m, H-8); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 150 MHz) δ : 148.7 (C-4'), 148.1 (C-3'), 147.2 (C-4), 144.6 (C-3), 136.1 (C-5), 133.8 (C-1'), 130.1 (C-1), 119.7 (C-6'), 117.4 (C-6), 116.4 (C-5'), 113.5 (C-2), 110.7 (C-2'), 88.3 (C-7'), 64.3 (C-9'), 61.4 (C-9), 56.1 (3'-OCH₃), 55.7 (3-OCH₃), 55.0 (C-8'), 36.0 (C-8), 32.6 (C-7)。以上核磁数据与文献 [29] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 dihydrodehydrodiconiferylal。

化合物 **22**: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 538.227 1 [M+NH₄]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.14 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 7.03 (1H, brs, H-2), 6.95 (2H, d, $J=2.6$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (1H, dd, $J=1.3, 8.3$ Hz, H-6), 6.54 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H- α'), 6.22 (1H, dt, $J=9.9, 15.8$ Hz, H- β'), 5.58 (1H, d, $J=5.9$ Hz, H- α), 4.89 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1''), 4.20 (2H, d, $J=5.8$ Hz, H- γ'), 3.88 (3H, s, 4-OCH₃), 3.86 (1H, m, H- β), 3.83 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.77 (1H, m, H-2''), 3.67 (1H, m, H-5''), 3.66 (1H, m, H-3''), 3.48 (1H, m, H-6''), 3.46 (1H, m, H-4''), 3.45 (1H, m, H-6''), 3.40 (2H, m, H- γ); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 151.0 (C-3), 149.2 (C-4'), 147.7 (C-4), 145.5 (C-3'), 138.1 (C-1), 132.7 (C-5'), 131.9 (C- α'), 130.0 (C-1'), 127.7 (C- β'), 119.4 (C-6), 118.1 (C-5), 116.5 (C-6'), 111.2 (C-2, 2'), 102.7 (C-1''), 88.8 (C- α), 78.2 (C-3''), 77.8 (C-5''), 75.0 (C-2''), 71.3 (C-4''), 64.9 (C- γ), 63.8 (C- γ'), 62.5 (C-6''), 56.8 (4-OCH₃), 56.7 (5'-OCH₃), 55.4

(C- β)。以上核磁数据与文献 [30] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 dehydrodiconiferyl-alcohol-4- β -*D*-glucoside。

化合物 **23**: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 343.115 9 [M+Na]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 6.70 (1H, d, $J=3.7$ Hz, H-5'), 6.69 (1H, d, $J=3.7$ Hz, H-2''), 6.67 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-2'), 6.66 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6'), 6.62 (1H, dd, $J=5.2, 1.8$ Hz, H-5''), 6.60 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6''), 4.92 (1H, d, $J=5.7$ Hz, H-1), 3.83 (1H, m, H-3a), 3.76 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.69 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.65 (1H, m, H-3b), 3.30 (1H, m, H-2); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 148.5 (C-3'), 148.4 (C-3''), 146.6 (C-4'), 146.2 (C-4''), 136.5 (C-1'), 132.3 (C-1''), 123.2 (C-6''), 120.3 (C-6'), 115.7 (C-5'), 115.5 (C-5''), 115.4 (C-2''), 111.6 (C-2'), 75.5 (C-1), 64.5 (C-3), 56.8 (C-2), 56.3 (3'-OCH₃), 56.1 (3''-OCH₃)。以上核磁数据与文献 [31] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 1, 2-*bis* (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -1, 3- propanediol。

化合物 **24**: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 534.234 6 [M+H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 7.14 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 7.03 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.97 (1H, brs, H-6'), 6.96 (1H, brs, H-2'), 6.93 (1H, dd, $J=2.0, 8.3$ Hz, H-6), 6.57 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7'), 6.17 (1H, dt, $J=6.3, 15.9$ Hz, H-8'), 5.59 (1H, d, $J=5.9$ Hz, H-7), 4.89 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''), 4.06 (2H, dd, $J=0.8, 6.3$ Hz, H-9'), 3.88 (3H, s, 9'-OCH₃), 3.88 (1H, m, H-6'a), 3.84 (1H, m, H-9a), 3.83 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.76 (1H, m, H-6'b), 3.69 (1H, dd, $J=3.2, 11.0$ Hz, H-9b), 3.49 (1H, m, H-2''), 3.48 (1H, m, H-3''), 3.47 (1H, m, H-8), 3.39 (1H, m, H-4''), 3.38 (1H, m, H-5''), 3.36 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 149.4 (C-3), 148.9 (C-4'), 147.6 (C-4), 144.7 (C-3'), 136.3 (C-1), 132.6 (C-7'), 131.2 (C-1'), 130.3 (C-5'), 124.3 (C-8'), 118.9 (C-6), 116.2 (C-5), 116.0 (C-6'), 111.6 (C-2'), 111.5 (C-2), 102.0 (C-1''), 88.2 (C-7), 78.8 (C-5''), 78.4 (C-3''), 74.7 (C-2''), 73.2 (C-9'), 71.1 (C-4''), 64.0 (C-9), 62.2 (C-6''), 57.5 (9'-OCH₃), 56.7 (3'-OCH₃), 56.1

(3-OCH₃), 54.6 (C-8)。以上核磁数据与文献 [32] 报道基本一致, 故鉴定为 dehydrodiconiferyl alcohol 9'-methyl ether-4-O-β-D-glucoside。

化合物 25: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 169.049 5 [M+H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 7.55 (1H, brs, H-2), 7.54 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-7), 6.82 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 170.2 (1-COOH), 152.6 (C-3), 148.6 (C-4), 125.2 (C-6), 123.3 (C-1), 115.8 (C-5), 113.8 (C-2), 56.4 (3-OCH₃)。以上核磁数据与文献 [33] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为香草酸。

化合物 26: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 403.155 4 [M+H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 7.42 (1H, brd, $J=7.3$ Hz, H-6, 2), 7.34 (2H, brt, $J=7.3$ Hz, H-3, 5), 7.26 (1H, m, H-4), 4.91 (1H, d, $J=11.9$ Hz, H-7a), 4.67 (1H, d, $J=11.9$ Hz, H-7b), 4.36 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 4.34 (1H, d, $J=6.8$ Hz, H-1''), 4.12 (1H, dd, $J=2.2, 11.5$ Hz, H-6'), 3.80 (1H, m, H-4''), 3.87 (1H, dd, $J=3.2, 12.5$ Hz, H-5''), 3.75 (1H, dd, $J=5.9, 11.5$ Hz, H-6'), 3.61 (1H, dd, $J=7.0, 8.5$ Hz, H-2''), 3.53 (1H, brd, $J=1.7$ Hz, H-5''), 3.51 (1H, dd, $J=3.5, 8.5$ Hz, H-3''), 3.46 (1H, m, H-5'), 3.35 (1H, m, H-4'), 3.34 (1H, m, H-3'), 3.25 (1H, m, H-2'); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 139.1 (C-1), 129.3 (C-2, 6), 129.2 (C-3, 5), 128.7 (C-4), 105.2 (C-1''), 103.4 (C-1'), 78.0 (C-3'), 77.0 (C-5'), 75.1 (C-2'), 74.2 (C-3''), 72.4 (C-2''), 71.9 (C-7), 71.7 (C-4'), 69.5 (C-6', 4''), 66.7 (C-5'')。以上核磁数据与文献 [15] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为苜蓿基-6-O-α-L-阿拉伯吡喃糖基-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 27: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 158.081 1 [M+H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 4.28 (1H, dd, $J=4.2, 9.0$ Hz, H-5), 4.21 (2H, q, $J=7.1$ Hz, H-2'), 2.48 (1H, m, H-4), 2.33 (2H, m, H-3), 2.14 (1H, m, H-4), 1.28 (3H, t, $J=7.1$ Hz, H-3'); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 179.8 (C-2), 172.7 (C-1'), 61.2 (C-2'), 55.7 (C-5), 28.9 (C-3), 24.5 (C-4), 13.0 (C-3')。以上核磁数据与文献 [34] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 2-吡咯烷酮-5 (S) -羧酸

乙酯。

化合物 28: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 297.082 7 [M+H]⁺。¹H-NMR (C₅D₅N, 600 MHz) δ: 6.20 (1H, d, $J=10.9$ Hz, H-6), 5.90 (1H, m, H-7), 2.54 (1H, m, H-5), 2.49 (1H, m, H-8), 2.48 (1H, ddd, $J=6.1, 8.3, 13.4$ Hz, H-1), 2.06 (1H, m, H-2), 2.00 (1H, m, H-8), 1.99 (1H, m, H-9), 1.92 (1H, m, H-3), 1.90 (1H, m, H-9), 1.82 (2H, m, H-2, 3), 1.41 (3H, s, H-12), 1.39 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 150 MHz) δ: 132.0 (C-6), 131.3 (C-7), 79.2 (C-4), 73.7 (C-10), 51.7 (C-5), 51.0 (C-1), 43.6 (C-9), 41.1 (C-3), 24.2 (C-8), 23.2 (C-12), 22.7 (C-2), 22.2 (C-11)。以上核磁数据与文献 [35] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 dictamtrinor-guaianol A。

化合物 29: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 223.063 8 [M+H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 8.70 (1H, m, H-2), 7.89 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 4.69 (2H, s, H-4), 4.17 (2H, d, $J=6.6$ Hz, H-1), 1.76 (3H, s, H-5); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 167.8 (C-7'), 163.6 (C-4'), 134.1 (C-3), 132.8 (C-2', 6'), 128.3 (C-2), 122.2 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 70.1 (C-4), 59.0 (C-1), 14.0 (C-5)。以上核磁数据与文献 [36] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 creol A。

化合物 30: 白色固体, HR-ESI-MS m/z : 433.113 3 [M+H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ: 12.56 (1H, s, H-5), 8.58 (1H, s, H-6), 8.08 (2H, dd, $J=1.3, 8.3$ Hz, H-2', 6'), 7.60 (3H, m, H-3'~5'), 7.05 (1H, s, H-3), 7.01 (1H, s, H-8), 5.02 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 3.75 (1H, dd, $J=4.7, 10.8$ Hz, H-6''a), 3.50 (1H, m, H-6''b), 3.47 (1H, m, H-3''), 3.36 (1H, o, H-2'', 5''), 3.21 (1H, m, H-4''); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ: 182.6 (C-4), 163.3 (C-2), 151.6 (C-7), 149.2 (C-9), 146.5 (C-5), 132.1 (C-4'), 130.8 (C-6), 130.5 (C-1'), 129.2 (C-3', 5'), 126.4 (C-2', 6'), 106.1 (C-10), 104.7 (C-3), 100.9 (C-1''), 94.2 (C-8), 77.3 (C-5''), 75.9 (C-3''), 73.2 (C-2''), 69.7 (C-4''), 60.6 (C-6'')。以上核磁数据与文献 [37] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为黄芩素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

4 抗肿瘤活性研究

本实验采用 CCK-8 法评估化合物对 3 种肿瘤细胞株 (HepG2 肝癌细胞、MCF-7 乳腺癌细胞和 LN229 脑胶质瘤细胞) 增殖的抑制作用。取对数期生长的肿瘤细胞, 以 0.25% 胰酶消化并计数后, 按 5 000 个/孔的密度接种于 96 孔板, 于 37 °C、5% CO₂ 培养箱中培养 24 h 使其贴壁。移除培养液后, 给药组加入 100 μL 不同浓度 (100、50、25、12.5、6.25、3.125 μmol/L) 待测化合物处理细胞, 对照组加入顺铂 (20、10、5、2.5、1.25、0.625 μmol/L) 作为阳性药, 每孔设置 3 个复孔。

表 1 各化合物对 3 种肿瘤细胞的 IC₅₀ 值 ($\bar{x} \pm s$, n=3)

Tab. 1 IC₅₀ values of various compounds on three kinds of tumor cells ($\bar{x} \pm s$, n=3)

化合物	IC ₅₀ /(μmol·L ⁻¹)			化合物	IC ₅₀ /(μmol·L ⁻¹)		
	HepG2	MCF-7	LN229		HepG2	MCF-7	LN229
1	24.35±1.23	>100	>100	17	29.34±1.56	35.24±1.78	>50
2	36.55±1.73	34.35±0.23	>100	18	34.48±1.87	36.29±1.90	45.03±1.34
3	22.35±1.80	23.67±0.98	>100	19	18.76±0.58	19.34±0.92	28.76±1.38
4	34.21±1.09	23.12±0.12	19.23±0.78	20	32.09±1.73	26.49±0.96	30.38±1.63
5	29.43±1.86	>100	>100	21	20.01±0.37	32.08±0.83	38.49±1.29
6	>50	42.34±2.11	>50	22	>50	32.09±1.86	>50
7	44.15±0.23	>100	>100	23	38.54±2.01	>50	>100
8	>100	>100	>100	24	21.05±0.55	32.56±2.09	>50
9	>50	40.67±1.98	>100	25	>50	>100	45.35±1.32
10	12.34±0.98	21.09±0.89	>100	26	>100	46.54±1.34	>50
11	10.23±0.45	16.38±0.67	>50	27	49.05±1.45	>50	>50
12	>50	>100	>50	28	29.78±0.78	26.43±1.39	>50
13	>100	32.78±1.56	>50	29	13.24±0.45	18.24±1.84	49.43±1.53
14	45.32±1.67	21.87±1.45	>50	30	19.34±0.59	19.83±0.14	48.43±1.59
15	40.43±2.34	44.32±0.85	>100	顺铂	1.02±0.21	3.62±0.01	1.51±0.26
16	18.98±0.34	20.19±0.67	43.34±1.60				

药物作用 48 h 后, 每孔加入 10 μL CCK-8 溶液, 混匀后继续培养 2 h。弃去上清液, 使用酶标仪于 450 nm 波长处测定吸光度 (A), 计算细胞抑制率, 公式为抑制率 = (1 - A_{给药组}/A_{对照组}) × 100%。利用 GraphPad Prism 软件计算化合物的半数抑制浓度 (IC₅₀), 结果见表 1。由此可知, 化合物 10、11、16、19、21、29、30 对 HepG2 肝癌细胞抑制活性较强, 化合物 3、4、11、14、16、19、29 对 MCF-7 乳腺癌细胞抑制活性较强, 而化合物 4 对 LN229 胶质瘤细胞抑制活性突出, 但所有化合物活性均弱于阳性对照药顺铂。

5 讨论

本研究采用多种柱层析法和制备高效液相色谱进行分离纯化, 通过核磁共振谱图及理化性质鉴定化合物, 对桔梗 70% 乙醇提取物进行系统的化学成分研究, 得到 30 个化合物, 包括 13 个脂肪族类、11 个苯丙素类和 6 个其他类, 其中化合物 9、10、12、13、18、20、22~24、27~30 为首次从桔梗科分离得到, 化合物 2~8、11、15、17、19、21、26 为首次从桔梗属分离得到。抗肿瘤活性结果显示, 化合物 10、11、16、19、21、29、30 对于 HepG2 细胞有抗增殖活性; 化合物 3、4、10、11、14、16、19、29 对 MCF-7 细胞具有抗增殖活性; 对于 LN229 细胞, 仅化合物 4 表现出一定活性。值得注意的是, 化合物 11 (党参炔苷元) 和 16 (C-异丙二醇) 对 2 种癌细胞均表现出较强的增殖抑制活性, 提示其具有潜在多靶点抗肿瘤价值。然而, 所有化合物活性均弱于阳性对照药顺

铂, 故需进一步优化结构或探索协同作用。本研究结果丰富了桔梗植物化学成分的种类, 可为进一步研究桔梗及其药用植物资源深入的开发利用提供参考。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2025 年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 294.

[2] 李超, 张欢, 汲晨锋. 桔梗化学成分、药理作用及现代应用研究进展[J]. 中国药理学杂志, 2025, 60(1): 9-20.

[3] Hsu W C, Ramesh S, Shibu M A, et al. Platycodin D reverses histone deacetylase inhibitor resistance in hepatocellular carcinoma cells by repressing ERK1/2-mediated cofilin-1 phosphorylation[J]. *Phytomedicine*, 2021, 82: 153442.

[4] Xu Q Q, Pan G Z, Wang Z L, et al. Platycodin-D exerts its anti-cancer effect by promoting c-Myc protein ubiquitination and degradation in gastric cancer[J]. *Front Pharmacol*, 2023, 14: 1138658.

[5] Li J R, Ma A P, Lan W B, et al. Platycodon D-induced A549

- cell apoptosis through RRM1-regulated p53/VEGF/ MMP2 pathway[J]. *Anticancer Agents Med Chem*, 2022, 22(13): 2458-2467.
- [6] Zou Y F, Chen M S, Fu Y P, et al. Characterization of an antioxidant pectic polysaccharide from *Platycodon grandiflorus*[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 175: 473-480.
- [7] 李卫, 房雷雷, 张彦青, 等. 桔梗多糖的复合酶提取、结构表征及抗氧化活性分析[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(18): 283-291.
- [8] Ke W X, Flay K J, Huang X N, et al. Polysaccharides from *Platycodon grandiflorus* attenuates high-fat diet induced obesity in mice through targeting gut microbiota[J]. *Biomed Pharmacother*, 2023, 166: 115318.
- [9] 赵凯迪, 王秋丹, 林长青. 桔梗多糖抗氧化特性及对2型糖尿病大鼠降血糖作用[J]. *食品与机械*, 2022, 38(7): 186-190; 198.
- [10] Shen Q, Zhong Y T, Liu X X, et al. Platycodin D ameliorates hyperglycaemia and liver metabolic disturbance in HFD/STZ-induced type 2 diabetic mice[J]. *Food Funct*. 2022, 14(1): 74-86.
- [11] Zhang J T, Xie L Y, Shen Q, et al. Platycodin D stimulates AMPK activity to inhibit the neurodegeneration caused by reactive oxygen species-induced inflammation and apoptosis[J]. *J Ethnopharmacol*, 2023, 308: 116294.
- [12] Masamichi Y, Kazuhiro O, Kenji M, et al. Neolignan glycosides from roots of *Codonopsis tangshen*[J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(6): 1989-1993.
- [13] Lee C, Hwang K W, Park S. et al. A new stereoisomeric acetogenic glycoside from the flower buds of *Buddleja officinalis*[J]. *B Korean Chem Soc*, 2014(7): 2159-2161.
- [14] Yan D, Chun L, Choi E M, et al. Chemical constituents from *Artemisia wayomogi* increase the function of osteoblastic MC3T3-E1 cells[J]. *Nat Prod Sci*, 2009, 15(4): 192-197.
- [15] Zhou Y, Feng B M, Shi L Y, et al. Two new 3-oxo- α -ionol glucosides from *Urtica laetevirens* Maxim[J]. *Nat Prod Res*, 2011, 25(13): 1219-1223.
- [16] Al-Massarani S M, El Gamal A A, Abd El Halim M F, et al. New acyclic secondary metabolites from the biologically active fraction of *Albizia lebeck* flowers[J]. *Saudi Pharm J*, 2016, 25(1): 110-119.
- [17] Wang S, Ghisalberti E L, Ridsdill-Smith J, et al. Bioactive isoflavonols and other components from *Trifolium subterraneum*[J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(4): 508-510.
- [18] Pawadee N, Yu Q, Katsuyoshi M, et al. (Z)-3-Hexenyl diglycosides from *Spermacoce laevis* Roxb[J]. *J Nat Med*, 2007, 61(4): 406-409.
- [19] 冯亚静, 王晓霞, 庄鹏宇, 等. 党参的化学成分研究[J]. *中国中药杂志*, 2017, 42(1): 135-139.
- [20] Fan W, Tezuka Y, Khin M N, et al. Prolyl endopeptidase inhibitors from the underground part of *Rhodiola sachalinensis*[J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2001, 49(4): 396-401.
- [21] 黄英俊, 赵明, 宗玉英, 等. 狭叶红景天的化学成分及其抑制结核分枝杆菌生长活性的研究[J]. *中国中药杂志*, 2008, 33(13): 1561-1565.
- [22] Ouyang M A, Chen P Q, Wang S B. et al. Water-soluble phenylpropanoid constituents from aerial roots of *Ficus microcarpa*[J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21(9): 769-774.
- [23] Zeng X B, Wang H, Gong Z Q, et al. Antimicrobial and cytotoxic phenolics and phenolic glycosides from *Sargentodoxa cuneata*[J]. *Fitoterapia*, 2015, 101: 153-161.
- [24] 王春辉, 魏攀蕾, 严诗楷, 等. 滇南羊耳菊乙酸乙酯部位化学成分研究(英文)[J]. *天然产物研究与开发*, 2014, 26(1): 33-37.
- [25] 廖金华, 胡旭佳, 苑春茂, 等. 马槟榔果实的化学成分研究(英文)[J]. *天然产物研究与开发*, 2014, 26(11): 1780-1784.
- [26] 刘艳, 刘爽, 彭紫琪, 等. 五味子根的化学成分研究[J]. *中草药*, 2022, 53(19): 5959-5971.
- [27] 程艳刚, 苏琪辉, 黄玉荣, 等. 黄芪茎叶的化学成分研究[J]. *山西中医药大学学报*, 2022, 23(3): 196-199.
- [28] Yang X W, Zhao P J, Ma Y L, et al. Mixed lignan-neolignans from *Tarenna attenuata*[J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(4): 521-525.
- [29] Kouno I, Hashimoto M, Enjoji S, et al. Isolation of neoanisatin derivatives from the pericarps of *Illicium majus* with other constituents[J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(7): 1773-1778.
- [30] Ye Q H, Zhao W M, Qin G W. et al. Lignans from *Dendrobium chrysanthum*[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2004, 6(1): 39-43.
- [31] 柳继锋, 张雪梅, 施瑶, 等. 红茴香根茎的化学成分研究[J]. *中国中药杂志*, 2010, 35(17): 2281-2284.
- [32] 肖阳央, 苟萍, 谢海辉. 火绒草的苯丙素类成分[J]. *热带亚热带植物学报*, 2017, 25(2): 195-201.
- [33] 王暉, 杨崇仁, 张颖君. 苹果果实中的酚性成分[J]. *云南植物研究*, 2009, 31(3): 284-288.
- [34] Zhao X C, Du J L, Xie Y G, et al. Chemical constituents of the flowers of *Hemerocallis minor*[J]. *Chem Nat Compd*, 2018, 54(3): 556-558.
- [35] Zheng D D, Sun F, Wang H M, et al. Isoprenoids obtained from *Cortex Dictamni* and their nitric oxide inhibitory activities[J]. *Fitoterapia*, 2019, 139(C): 104358.
- [36] Nakamura S, Li X Z, Matsuda H, et al. Bioactive constituents from Chinese natural medicines. XXVIII. Chemical structures of acyclic alcohol glycosides from the roots of *Rhodiola crenulata*[J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2008, 56(4): 536-540.
- [37] Qin L, Kenneth R M, Paul W P, et al. Flavonoids from elicitor-treated cell suspension cultures of *Cephalocereus senilis*[J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(4): 925-928.