



金钗石斛中一个新的木防己毒烷型倍半萜

杜国鑫,蔡彩虹,夏益华,黄圣卓,梅文莉,戴好富,陈惠琴

引用本文:

杜国鑫,蔡彩虹,夏益华,黄圣卓,梅文莉,戴好富,陈惠琴. 金钗石斛中一个新的木防己毒烷型倍半萜[J]. 热带亚热带植物学报, 2024, 32(3): 446–450.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11926/jtsb.4760>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

杨桃叶的化学成分研究

Chemical Constituents from the Leaves of *Averrhoa carambola*

热带亚热带植物学报. 2021, 29(1): 105–111 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4246>

木槿的化学成分研究

Chemical Constituents from the Stems of *Hibiscus syriacus*

热带亚热带植物学报. 2021, 29(3): 331–338 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4288>

薏苡糠壳的化学成分及其种子萌发活性研究

Chemical Constituents of *Coix lachryma-jobi* and Their Activities on Seed Germination

热带亚热带植物学报. 2021, 29(5): 556–562 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4339>

宁前胡内生真菌*Fusarium tricinctum*固体发酵代谢产物研究

Metabolites of *Fusarium tricinctum*, An Endophytic Fungus Isolated from Ningguo *Peucedanum praeruptorum* on Solid Fermentation

热带亚热带植物学报. 2020, 28(2): 203–208 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4135>

白花鬼针草中多烯炔类成分的分离及其生物活性研究

Studies on Isolation of Polyacetylenes from *Bidens pilosa* var. *radiata* and Their Biological Activities

热带亚热带植物学报. 2021, 29(2): 216–220 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4312>

向下翻页，浏览PDF全文

金钗石斛中一个新的木防己毒烷型倍半萜

杜国鑫¹, 蔡彩虹², 夏益华¹, 黄圣卓², 梅文莉², 戴好富^{2*}, 陈惠琴^{2*}

(1. 海南大学林学院, 海口 570228; 2. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所海南省黎药资源天然产物研究与利用重点实验室, 海南热带农业资源研究院海南省热带农业生物资源保护与利用重点实验室, 海口 571101)

摘要: 为了解金钗石斛乙醇提取物正丁醇部位的化学成分, 通过硅胶、凝胶、反相硅胶和高效液相等各种色谱技术进行分离纯化得到3个化合物, 并根据核磁共振、质谱等波谱手段确定其结构分别为2,11-epoxy-11,13-dihydroxypicrotoxano-3(15)-lactone (**1**)、2,4,6-三甲氧基苯-1-O- β -D-葡萄糖苷 (**2**)和3-methylbutan-1-ol β -D-glucopyranoside (**3**)。其中化合物**1**是一个新的木防己毒烷型倍半萜, 该类化合物是金钗石斛中具有代表性的倍半萜类型。所有化合物均没有 α -葡萄糖苷酶和酪氨酸酶抑制活性, 同时化合物**1**也没有神经保护活性。

关键词: 金钗石斛; 化学成分; 倍半萜; 新化合物

doi: 10.11926/jtsb.4760

One New Picrotoxane-type Sesquiterpene from *Dendrobium nobile*

DU Guoxin¹, CAI Caihong², XIA Yihua¹, HUANG Shengzhuo², MEI Wenli², DAI Haofu^{2*}, CHEN Huiqin^{2*}

(1. College of Forestry, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Key Laboratory of Natural Products Research and Development of Li Folk Medicine of Hainan Province Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences & Key Laboratory for Biology and Genetic Resources of Tropical Crops of Hainan Province, Hainan Institute for Tropical Agricultural Resources, Haikou 571101, China)

Abstract: In order to study the chemical constituents in butanol fraction of ethanol extract of *Dendrobium nobile*, column chromatographic techniques including silica gel, Sephadex LH-20, revised silica gel and HPLC were used to separate the compounds, and spectroscopic techniques including NMR and MS were implied to determine the structures. Totally 3 compounds were isolated, and their structures were identified as 2,11-epoxy-11,13-dihydroxypicrotoxano-3(15)-lactone (**1**), 2,4,6-trimethoxyphenol-1-O- β -D-glycoside (**2**), 3-methylbutan-1-ol β -D-glucopyranoside (**3**)。Compound **1** was a new picrotoxane-type sesquiterpene, which is one of the representative components in *D. nobile*. However, none of the compounds showed α -glucosidase and tyrosinase inhibitory activity, none of them showed activity, and compound **1** show no neuroprotective activity either.

Key words: *Dendrobium nobile*; Chemical constituent; Sesquiterpene; New compound

金钗石斛(*Dendrobium nobile*)是兰科(Orchidaceae)石斛属植物, 具有较高的药用价值和观赏价值, 是我国传统中药材, 有着“千金草”的美誉。石斛属植物在我国药用历史悠久, 最早记录于《神农本草经》之中, 与灵芝等同属于珍贵中药材。金钗石斛是石

斛中主流药用品种之一, 生长于海拔480~1 700 m 山地疏林中的树干和沟谷岩壁之上, 在我国主要分布于贵州、海南、云南等地^[1]。《中国药典》中记录金钗石斛具有益胃、清热的功效。现代药理研究表明金钗石斛具有抗肿瘤、抗氧化、降血糖等活性^[2-4]。

收稿日期: 2022-12-01 接受日期: 2023-04-18

基金项目: 海南省院士创新平台科研专项(YSPTZX202037); 财政部和农业农村部国家现代农业产业技术体系(CARS-21)资助

This work was supported by the Specific Research Fund of the Innovation Platform for Academicians of Hainan Province (YSPTZX202037), and China Agriculture Research System of MOF and MARA (Grant No. CARS-21).

作者简介: 杜国鑫(1997年生), 男, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: duguoxin_yl@163.com

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: chenhuiqin@itbb.org.cn; daihaofu@itbb.org.cn

金钗石斛所含化学成分多样, 主要有生物碱、倍半萜、联苄和多糖等^[5]。本研究组前期对金钗石斛乙醇提取物乙酸乙酯部分进行了化学成分研究, 分离得到倍半萜、生物碱、芳酮、木质素等类型的化合物^[6~8]。为进一步研究金钗石斛的化学成分, 本研究对金钗石斛乙醇提取物正丁醇部分进行分离, 共得到3个化合物, 并通过波谱技术进行结构鉴定, 同时对分离得到的化合物进行了 α -葡萄糖苷酶和酪氨酸酶抑制活性测试。

1 材料和方法

1.1 材料

试验样品于2018年4月采于海南省海口市石山镇, 由中国热带农业科学院热带生物技术研究所黄圣卓博士鉴定为兰科石斛属金钗石斛(*Dendrobium nobile*), 凭证标本(HUANG00021)存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。

1.2 仪器与试剂

安捷伦1260分析型高效液相色谱仪(美国Agilent公司); 安捷伦1260半制备型高效液相色谱仪(美国Agilent公司); Bruker AV-500型超导核磁仪(德国Bruker公司); 质谱仪(Bruker amazon SL公司); 旋光仪MCP 5100(奥地利Anton Paar有限公司); CA-1111冷却水循环装置(上海爱朗仪器有限公司); BSA-100A自动部分收集器(上海青浦沪西仪器厂); 旋转蒸发仪(德国Heidolph Laborota公司); METT-LER TOLEDO ME204精密和分析天平[万分之一, 梅特勒-托力多仪器(上海)公司]; 柱层析硅胶G(H, 200~300目, 60~80目, 青岛海洋化工厂); 凝胶Sephadex LH-20(德国Merck公司), ELX-800酶标仪(美国Bio-Tek公司)。实验所用常规试剂均为分析纯。

1.3 提取与分离

金钗石斛干燥茎(13.0 kg)粉碎后用乙醇浸提3

次, 提取液经浓缩后与水1:1制成悬浊液, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取, 减压浓缩后得到相应萃取物。将正丁醇萃取物(126.5 g)经硅胶减压柱色谱, 以氯仿-甲醇[100:1→0:1, V/V(下同)]混合溶剂进行梯度洗脱, 经薄层层析(TLC)检测, 合并后得到16个流份(Fr.1~Fr.16)。选取Fr.3(24.7 g)流份用ODS反相柱, 甲醇:水(10:90→100:0)进行梯度洗脱, 得到15个流份(Fr.3.1~Fr.3.15); Fr.3.3(4.0 g)经Sephadex LH-20柱色谱(甲醇为流动相)洗脱后得到6个流份(Fr.3.3.1~Fr.3.3.6); Fr.3.3.2(67.9 mg)经硅胶柱色谱(氯仿:甲醇=25:1→15:1)梯度洗脱得到化合物2(8.2 mg)以及3个流份(Fr.3.3.6.1~Fr.3.3.6.3); Fr.3.3.6.2(15.6 mg)经半制备HPLC(C₁₈柱, 15%甲醇-水为流动相, 流速4 mL/min, 检测波长为210 nm)纯化得到化合物1(1.8 mg, *t*_R=14.1 min)。Fr.1(7.5 g)经ODS反相柱色谱, 以甲醇:水(10:90→100:0)进行梯度洗脱, 得到12个流份(Fr.1.1~Fr.1.12); Fr.1.8(321.9 mg)经Sephadex LH-20柱色谱(甲醇为流动相)洗脱后得到4个流份(Fr.1.8.1~Fr.1.8.4); Fr.1.8.2(133.2 mg)经硅胶柱色谱(氯仿:甲醇=30:1→5:1)梯度洗脱得到化合物3(2.0 mg)。化合物1~3的结构见图1。

1.4 生物活性测试

α -葡萄糖苷酶抑制活性 采用PNPG法测定^[9]。取100 μ L溶于磷酸缓冲溶液(PBS, pH=6.8, 0.1 mol/L)的0.2 U/mL的 α -葡萄糖苷酶溶液与10 μ L溶于DMSO的待测样品溶液混合摇匀后转移至96孔板中, 以金雀异黄酮为阳性对照, 阴性与空白组用等体积的DMSO代替待测样品。将96孔板于37 °C下放置15 min后, 待测组加入40 μ L PNPG溶液, 空白组加入40 μ L PBS溶液, 于37 °C下放置15 min后于405 nm处测定吸光度值, 计算抑制率。

酪氨酸酶抑制活性 将130 μ L溶于磷酸缓冲溶液(PBS, pH=6.8, 0.1 mol/L)的酪氨酸酶溶液(50 U/mL)与20 μ L溶于DMSO中的待测样品混合

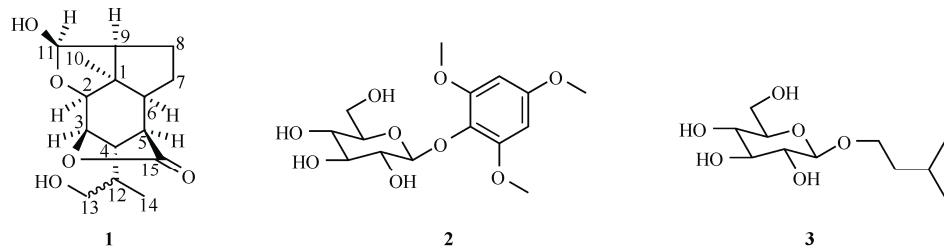


图1 化合物1~3的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1~3

摇匀后转移至 96 孔板中, 以曲酸为阳性对照, 阴性与空白组用等体积的 DMSO 代替待测样品。将 96 孔板于 37 °C 下放置 5 min 后, 待测组加入 50 μL 酪氨酸溶液, 空白组加入 50 μL PBS 溶液, 于 37 °C 下放置 20 min 后于 475 nm 处测定吸光度值, 计算抑制率^[10]。

神经保护活性 采用 MTT 法检测化合物 1 对人神经母细胞瘤细胞 SH-SY5Y 抗 H₂O₂ 诱导的氧化应激的保护作用^[11]。SH-SY5Y 细胞(1.2×10⁴ cells/mL) 在 37 °C 5% CO₂ 条件下, 于 96 孔板中(每孔 100 μL), 培养 24 h 后每孔加入 1 μL 100 μmol/L 样品液, 以维生素 E 为阳性对照, 阴性对照组加入同等体积的 DMSO。培养 3 h 后加入 50 μL 1 000 μmol/L H₂O₂, 正常组加入同等体积的培养基。经 8~12 h 后加入 20 μL MTT, 培养 4 h 后去除上清液, 加入 100 μL DMSO, 振荡摇匀。用酶标仪测定每孔 490 nm 处的吸光度, 以正常组细胞存活率为 100%, 计算试验组细胞存活率, 以%表示。

2 结果和分析

2.1 结构鉴定

化合物 1 黄色油状, 溶于甲醇。 $[\alpha]_D^{25} +9.0$ ($c = 0.10$, MeOH)。HR-ESI-MS 在 m/z : 305.136 0 给出 $[M + Na]^+$ 峰(计算值为 305.135 9), 结合碳谱和氢谱数据(表 1)推测其分子式为 C₁₅H₂₂O₅。其 ¹H NMR 谱图显示出一系列脂肪氢信号, 其中包括 2 个甲基信号 [δ_H 1.54 (3H, s, H-10), 1.02 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-14)], 3 个连氧次甲基信号 [δ_H 4.06 (1H, d, $J = 3.7$ Hz, H-2), 4.69 (1H, dd, $J = 5.5, 3.7$ Hz, H-3), 5.29 (1H, d, $J = 2.9$ Hz, H-11)] 和 1 个连氧亚甲基信号 [δ_H 3.52 (1H, dd, $J = 11.0, 5.3$ Hz, H-13a), 3.43 (1H, dd, $J = 11.0, 5.3$ Hz, H-13b)]。化合物 1 的 ¹³C-NMR 和 DEPT

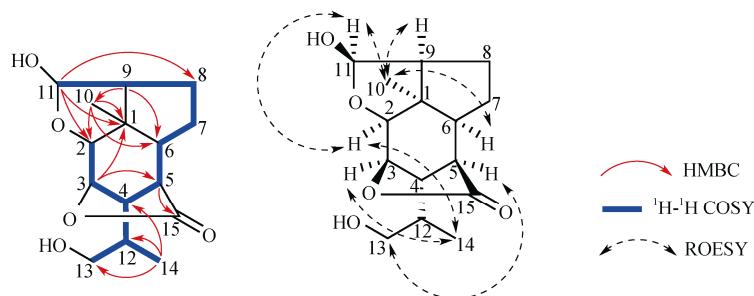
谱显示有 15 个碳信号, 包括 2 个季碳信号 [δ_C 181.2 (C-15), 52.2 (C-1)], 8 个次甲基碳信号含 3 个连氧碳信号 [δ_C 83.8 (C-2), 81.9 (C-3), 48.4 (C-4), 44.8 (C-5), 44.6 (C-6), 64.9 (C-9), 105.8 (C-11), 33.2 (C-12)], 3 个亚甲基碳信号包含 1 个连氧碳信号 [δ_C 33.0 (C-7), 29.4 (C-8), 66.4 (C-13)] 以及 2 个甲基碳信号 [δ_C 32.4 (C-10), 15.2 (C-14)]。根据以上信号可以推测该化合物是一个与已知化合物 dendronobilin C^[12] 结构相似的木防己毒烷型倍半萜^[13], 区别仅在于化合物 1 中少了 1 个连氧季碳, 多了 1 个次甲基信号 [δ_C 64.9/ δ_H 2.25 (1H, m, H-9)]。根据 ¹H-¹H COSY 谱中 H-9 与 H-8 和 H-11 有相关信号, HMBC 谱中 H-9 与 C-6 和 C-10 有相关信号可以确定化合物 1 的 9 位没有羟基。另外, 通过 ¹H-¹H COSY 中谱的相关信号 H-2/H-3/H-4/H-5/H-6/H₂-7/H₂-8/H-9/H-11 和 H-4/H-12/H₂-13 (H₃-14), 以及 HMBC 谱中 H-10 与 C-1、C-2、C-6 和 C-9 有相关信号, H-11 与 C-1、C-2 和 C-8 有相关信号, H-14 与 C-4、C-12 和 C-13 有相关信号, H-3 与 C-1 和 C-5 有相关信号, H-5 与 C-15 有相关信号可以确定其平面结构如图 2 所示。ROESY 谱中显示相关信号 H-11/H₃-10/H-2、H-2/H-14/H-3、H-5/H₂-13、H-9/H₃-10/H-6, 说明 H-2、H-3、H-5、H-6、H-9、H₃-10 和 H-11 位于分子所在环系平面同侧, 而 H-4 位于另一侧。通过以上数据确定化合物的相对构型(图 1), 命名为 2,11-epoxy-11,13-dihydroxypicrotoxano-3(15)-lactone。

化合物 2 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : 369.114 0 $[M + Na]^+$, 分子量为 346, 分子式为 C₁₅H₂₂O₉。¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz): δ_H 6.49 (2H, s, H-3, 5), 4.81 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 3.92 (1H, m, H-2'), 3.81 (6H, s, H-7, 8), 3.70 (3H, s, H-9), 3.65 (1H, dd, $J = 12.0, 6.7$ Hz, H-4'), 3.44 (3H, m, H-3', 5', 6'a), 3.33 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-6'b); ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz): δ_C

表 1 化合物 1 的 ¹H (500 MHz) 和 ¹³C-NMR (125 MHz) 波谱数据(CD₃OD)

Table 1 ¹H (500 MHz) and ¹³C-NMR (125 MHz) spectral data of compound 1 (CD₃OD)

Positive	δ_H (J in Hz)	δ_C , type	Positive	δ_H (J in Hz)	δ_C , type
1		52.2, C	9	2.25 (1H, m)	64.9, CH
2	4.06 (1H, d, $J = 3.7$)	83.8, CH	10	1.54 (3H, s)	32.4, CH ₃
3	4.69 (1H, dd, $J = 5.5, 3.7$)	81.9, CH	11	5.29 (1H, d, $J = 2.9$)	105.8, CH
4	2.39 (1H, m)	48.4, CH	12	1.89 (1H, m)	33.2, CH
5	2.64 (1H, dd, $J = 6.3, 4.2$)	44.8, CH	13	3.52 (1H, dd, $J = 11.0, 5.3$)	66.4, CH ₂
6	2.23 (1H, m)	44.6, CH		3.43 (1H, dd, $J = 11.0, 5.3$)	
7	1.98~2.13 (2H, m)	33.0, CH ₂	14	1.02 (3H, d, $J = 6.6$)	15.2, CH ₃
8	1.84~1.88 (2H, m)	29.4, CH ₂	15		181.2, C

图2 化合物1的HMBC、¹H-¹H COSY和ROESY关键相关信号Fig. 2 The key HMBC, ¹H-¹H COSY and ROESY correlations of compound 1

156.0 (C-4), 154.8 (C-2, 6), 134.5 (C-1), 103.2 (C-1'), 96.2 (C-3, 5), 78.4 (C-5'), 78.1 (C-3'), 75.0 (C-2'), 71.7 (C-4'), 62.7 (C-6'), 61.2 (C-9), 56.6 (C-7, 8)。以上数据与文献[14]报道一致, 故鉴定为2,4,6-三甲氧基苯-1-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物3 黄色油状, HR-ESI-MS m/z : 273.130 8 [M + Na]⁺, 分子量为250, 分子式为C₁₁H₂₂O₆。¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz): δ _H 4.23 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 3.94 (1H, td, J = 8.1, 5.9 Hz, H-1a), 3.85 (1H, d, J = 11.8 Hz, H-6'a), 3.65 (1H, dd, J = 12.0, 4.8 Hz, H-6'b), 3.55 (1H, td, J = 8.7, 6.6 Hz, H-1b), 3.23~3.35 (3H, m, H-3', 4', 5'), 3.14 (1H, t, J = 8.5 Hz, H-2'), 1.73 (1H, m, H-3), 1.50 (1H, q, J = 7.0 Hz, H-2), 0.91 (6H, dd, J = 6.8, 1.9 Hz, H-4, 5); ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz): δ _C 104.4 (C-1'), 78.2 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.7 (C-4'), 69.3 (C-1), 62.8 (C-6'), 39.7 (C-2), 26.1 (C-3), 23.0 (C-4, 5)。以上数据与文献[15]报道基本一致, 故鉴定为3-methylbutan-1-ol β-D-glucopyranoside。

2.2 活性测试

对3个化合物进行α-葡萄糖苷酶和酪氨酸酶抑制活性测试, 同时对化合物1进行神经保护活性测试。结果表明在100 μmol/L浓度下, 3个化合物均未检测到相应活性。

金钗石斛作为石斛属中的重要药用植物之一, 其化学成分一直以来是研究者关注的热点。由于其具有药用价值高、毒性低的特点, 目前已在医疗、保健等领域广泛使用。本研究对金钗石斛茎乙醇提取物正丁醇萃取部分进行了化学成分分离, 得到了3个化合物, 分别为2,11-epoxy-11,13-dihydroxypicrotoxano-3(15)-lactone (1)、2,4,6-三甲氧基苯-1-O-β-D-葡萄糖苷 (2)和3-methylbutan-1-ol β-D-glucopyranoside (3), 其中化合物1为一个新的木防

己毒烷型倍半萜, 丰富了其化学成分。截至目前, 从金钗石斛中分离的倍半萜有40多个, 主要分为4个类型, 包括木防己毒烷型、allo-aroma-dendrane型、cyclocopacamphane型和copacamphane型, 其中木防己毒烷型数量最多^[5]。本研究组前期分离到与化合物1结构类似的倍半萜, 区别仅在于已知化合物的11号位为羰基且13号位无羟基取代, 经测试其具有一定的α-葡萄糖苷酶抑制活性^[6], 但本次化合物1并未筛选出相关活性, 推测可能与两者结构差异有关。

参考文献

- [1] WANG L, YE Q S, LIU W. A review of advances in research on *Dendrobium nobile* [J]. Subtrop Plant Sci, 2004, 33(2): 73~76. [王琳, 叶庆生, 刘伟. 金钗石斛研究概况(综述) [J]. 亚热带植物科学, 2004, 33(2): 73~76. doi: 10.3969/j.issn.1009-7791.2004.02.022.]
- [2] ZHENG S G, HU Y D, ZHAO R X, et al. Quantitative assessment of secondary metabolites and cancer cell inhibiting activity by high performance liquid chromatography fingerprinting in *Dendrobium nobile* [J]. J Chromatogr B, 2020, 1140: 122017. doi: 10.1016/j.jchromb.2020.122017.
- [3] LUO A X, HE X J, ZHOU S D, et al. Purification, composition analysis and antioxidant activity of the polysaccharides from *Dendrobium nobile* Lindl. [J]. Carbohydr Polym, 2010, 79(4): 1014~1019. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.10.033.
- [4] NIE X Q, CHEN Y, LI W, et al. Anti-aging properties of *Dendrobium nobile* Lindl.: From molecular mechanisms to potential treatments [J]. J Ethnopharmacol, 2020, 257: 112839. doi: 10.1016/j.jep.2020.112839.
- [5] LINGHU C, GU R X, QIN L K. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Dendrobium nobile* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2021, 52(24): 7693~7708. [令狐楚, 谷荣辉, 秦礼康. 金钗石斛的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2021, 52(24): 7693~7708. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.24.032.]

- [6] WANG P, CHEN X, WANG H, et al. Four new picrotoxane-type sesquiterpenes from *Dendrobium nobile* Lindl. [J]. Front Chem, 2019, 7: 812. doi: 10.3389/fchem.2019.00812.
- [7] CAO X, YANG L, DAI H F, et al. One new lignan and one new fluorenone from *Dendrobium nobile* Lindl. [J]. Phytochem Lett, 2021, 44: 164–168. doi: 10.1016/j.phytol.2021.06.022.
- [8] WANG P, CHEN X, CAI C H, et al. A new picrotoxane-type sesquiterpene from *Dendrobium nobile* Lindl. [J]. Nat Prod Res, 2022, 36(8): 2112–2117. doi: 10.1080/14786419.2020.1851224.
- [9] ZHOU X J, CHEN Y Q, YIN Z P, et al. Inhibitory effect of naringin on α -glucosidase and its mechanism [J]. Sci Technol Food Ind, 2022, 43(8): 157–164. [周香菊, 陈雨琴, 尹忠平, 等. 柚皮素对 α -葡萄糖苷酶的抑制作用及其机制 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(8): 157–164. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080184.]
- [10] YANG L, YANG Y L, DONG W H, et al. Sesquiterpenoids and 2-(2-phenylethyl)chromones respectively acting as α -glucosidase and tyrosinase inhibitors from agarwood of an *Aquilaria* plant [J]. J Enzyme Inhib Med Chem, 2019, 34(1): 853–862. doi: 10.1080/14756366.2019.1576657.
- [11] CHENG Z Y, LOU L L, YANG P Y, et al. Seven new neuroprotective sesquineolignans isolated from the seeds of *Crataegus pinnatifida* [J]. Fitoterapia, 2019, 133: 225–230. doi: 10.1016/j.fitote.2019.01.008.
- [12] ZHANG X, LIU H W, GAO H, et al. Nine new sesquiterpenes from *Dendrobium nobile* [J]. Helv Chim Acta, 2007, 90(12): 2386–2394. doi: 10.1002/hlca.200790245.
- [13] ZHAO W M, YE Q H, DAI J Q, et al. *allo*-Aromadendrane- and picrotoxane-type sesquiterpenes from *Dendrobium moniliforme* [J]. Planta Med, 2003, 69(12): 1136–1140. doi: 10.1055/s-2003-818005.
- [14] ZHAO D B, ZHANG J L, LI M J, et al. Theoretical study on ^1H and ^{13}C -NMR of 2,4,6-trimethoxyphenol-1-*O*-D-glucopyranoside [J]. Chin J Chem Phys, 2005, 18(5): 745–749. [赵东保, 张敬来, 李明静, 等. 2,4,6-三甲氧基苯-1-*O*-D-葡萄糖苷的核磁共振谱的理论研究 [J]. 化学物理学报, 2005, 18(5): 745–749.]
- [15] HUANG J, LIU Y, PAN J, et al. Chemical constituents of *N*-butanol layer from the overground part of *Bupleurum chinense* DC. [J]. Acta Chin Med Pharmacol, 2020, 48(1): 38–41. [黄金, 刘艳, 潘娟, 等. 北柴胡地上部分正丁醇层的化学成分研究 [J]. 中医药学报, 2020, 48(1): 38–41. doi: 10.19664/j.cnki.1002-2392.200009.]