文章编号:1001-6880(2018)9-1558-08

倒挂金钩中酚类成分的研究

杨 龄[1],肖春贵[2],海青山[3],王子明[1],王 赟[1],王 扣[1*],王 飞[2*]

[1]昆明医科大学药学院暨云南省天然药物药理重点实验室,昆明 650500;

[2]云南西力生物技术股份有限公司,昆明 650201;

[3]云南中医学院基础医学院,昆明 650500

摘 要:综合运用多种色谱技术从倒挂金钩茎枝的 95% 乙醇提取物中分离得到了 19 个酚类成分,根据理化性质及波谱学方法鉴定为:表儿茶素(**1**)、儿茶素(**2**)、金鸡纳素 Ia(**3**)、金鸡纳素 Ib(**4**)、金鸡纳素Ⅱa(**5**)、金鸡纳素Ⅱb(**6**)、原花青素 B_2(**7**)、原花青素 B_5(**8**)、原花青素 C_1(**9**)、hedyotol D(**10**)、落叶松树脂醇(**11**)、(+)-松脂素(**12**)、9-*O*-(*Z*)-阿魏酰落叶松脂(**13**)、9-*O*-(*E*)-阿魏酰落叶松脂(**14**)、(+)-lyoniresinol 9′-*O*-glucoside(**15**)、pomegralignan(**16**)、东莨菪内酯(**17**)、臭矢菜素 B(**18**)和 hymexelsin(**19**)。所有化合物均首次从该植物中分离得到,其中化合物 **7**~**14**、**16**、**19** 首次从钩藤属分离得到。

关键词:倒挂金钩;酚类;原花青素;木脂素;香豆素

中图分类号:R284.2;Q946.9 **文献标识码**:A DOI:10.16333/j.1001-6880.2018.9.015

Phenolic Constituents from *Uncaria lancifolia*

YANG Ling[1], XIAO Chun-gui[2], HAI Qing-shan[3], JIN Ya-ju[3], WANG Zi-ming[1], WANG Yun[1], WANG Kou[1*], WANG Fei[2*]

[1]*School of Pharmacy and Yunnan Key Laboratory of Natural Medicine Pharmacology, Kunming Medical University, Kunming 650500, China;*

[2]*BioBioPha Co., Ltd, Kunming 650201, China;*

[3]*School of Basic Medical Science, Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650500, China*

Abstract: Phytochemical investigation on the 95% ethanol extract of *Uncaria lancifolia* led to the isolation of 19 phenolic compounds, including epicatechin (**1**), catechin (**2**), cinchonain Ia (**3**), cinchonain Ib (**4**), cinchonain Ⅱa (**5**), cinchonain Ⅱb (**6**), procyanidin B_2 (**7**), procyanidin B_5 (**8**), procyanidin C_1 (**9**), hedyotol D (**10**), (±)-lariciresinol (**11**), (+)-pinoresinol (**12**), 9-*O*-(*Z*)-feruloyllariciresinol (**13**), 9-*O*-(*E*)-feruloyllariciresinol (**14**), (+)-lyoniresinol 9′-*O*-glucoside (**15**), pomegralignan (**16**), scopoletin (**17**), cleomiscosin B (**18**) and hymexelsin (**19**). This is the first reporting for the chemical constituents of *U. lancifolia*. All compounds were obtained from this plant for the first time. Among them, ten compounds including **7-14**, **16** and **19** were isolated from *Uncaria* genus for the first time.

Key words: *Uncaria lancifolia*; phenolic compounds; proanthocyanidins; lignans; coumarins

倒挂金钩(*Uncaria lancifolia* Hutch.),又名披针叶钩藤,为茜草科(Rubiaceae)钩藤属(*Uncaria*)植物,在我国仅分布于云南和广西,国外分布于越南北部。倒挂金钩在云南部分地区作中药钩藤使用[1],民族药用记载其节、钩、茎用于清热、平肝、镇惊、带钩枝条可治高血压、头晕、目眩、妇人子痫、乳腺炎等[2]。《中国药典》规定了钩藤属植物钩藤(*U. rhynchophylla*)、大叶钩藤(*U. macrophylla*)、毛钩藤(*U. hirsuta*)、华钩藤(*U. sinensis*)或无柄果钩藤(*U. sessilifructus*)可入药用。中药钩藤的化学成分主要包括生物碱、黄酮、三萜、有机酸等,其中吲哚生物碱是其发挥药效的主要活性成分[3]。倒挂金钩在化学成分和药理活性方面是否与中药钩藤相同,是非常值得研究的问题。然而,关于倒挂金钩化学成分的研究,迄今未见相关报道。本实验对倒挂金钩茎枝的化学成分进行了研究,从其 95% 乙醇提取物中

收稿日期:2017-11-27 接受日期:2018-04-12

基金项目:云南省科技厅-昆明医科大学应用基础研究联合专项(2014FB014);昆明医科大学"百名中青年学术和技术骨干"培养计划(60117190410);昆明医科大学研究生创新基金(2017S072);昆明医科大学药学院研究生学院基金(YJYTC2017-3)

*通信作者 E-mail:koko_yaya@163.com,f.wang@mail.biobiopha.com

分离得到19个酚类化合物,包括9个黄酮、7个木脂素和3个香豆素,所有化合物均首次从倒挂金钩植物中分离得到,其中化合物**7**~**14**、**16**、**19**首次从钩藤属中分离得出。该研究填补了倒挂金钩在化学成分研究方面的空白,为进一步深入研究其药效物质奠定基础。

1　仪器与材料

Bruker AVANCE Ⅲ 500MHz 核磁共振仪(TMS为内标);岛津 UPLC-IT-TOF 色谱质谱联用仪;Agilent G6230 飞行时间质谱仪;Agilent 1200 分析型和制备型高效液相色谱仪,色谱柱分别为 Zorbax SB-C_{18}(9.4 mm × 250 mm,5 μm)和 Shimadzu Inertsil ODS 制备柱(20 mm × 250 mm,10 μm);BUCHI pump Manager C-615 中压反相色谱仪;WFH-203(2F-1)三用紫外分析仪(上海精科实业有限公司);Lichroprep RP-18 gel(德国 Merck 公司);柱层析硅胶与 GF_{254} 薄层层析硅胶板(青岛海洋化工有限公司);Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(GE Healthcare Bio-science AB 公司);所有溶剂在使用前经过蒸馏处理。

倒挂金钩茎枝采于云南省文山州马关县,原植物经中国医学科学院药用植物研究所云南分所李海涛副研究员鉴定为茜草科钩藤属植物倒挂金钩。凭证标本(U-2016-001)保存于昆明医科大学药学院。

2　提取与分离

干燥的倒挂金钩茎枝 20 kg,粉碎后用 95% 乙醇室温下浸提 3 次,每次 7 天。提取液减压浓缩得总浸膏 1.5 kg。经硅胶柱色谱(80~100 目),用石油醚-丙酮(10∶1→0∶1)系统洗脱,TLC 检测合并相同流分,得到 5 个组分 Fr. A~E。Fr. B(54.3 g)经硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇(100∶1→10∶1)梯度洗脱得到 3 个亚流分 Fr. B1~B3,其中 Fr. B1 析出晶体,重结晶纯化得化合物 **17**(498.3 mg)。Fr. C(16.4 g)经硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇(60∶1→0∶1)梯度洗脱得到 3 个亚流分 Fr. C1~C3。Fr. C1 经 RP-18 常压柱色谱,用甲醇-水(70∶30→100∶0)梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇)和制备型 HPLC(甲醇-水 35∶65)纯化得到化合物 **11**(20.8 mg)和 **3**(18.3 mg)。Fr. C2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇 1∶1)、RP-18 常压柱色谱(甲醇-水,50%→70% 梯度洗脱)和反复硅胶柱色谱纯化得到化合物 **13**(13.4 mg)和 **14**(7.9 mg),再经制备型 HPLC(甲醇-水 35∶65)纯化得到化合物 **10**(2.8 mg)、**12**(11.2 mg)和 **18**(31.6 mg)。Fr. C3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)和中压柱色谱纯化得到化合物 **4**(80.3 mg)。Fr. D(250.8 g)经硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇(10∶1→0∶1)梯度洗脱得到 3 个亚流分 Fr. D1~D3。Fr. D2 用 Sephadex LH-20 凝胶(甲醇-氯仿 1∶1)和制备 HPLC(甲醇-水 20∶80)制备得到化合物 **8**(21.5 mg)。Fr. D3 经中压柱色谱,用甲醇-水(0%→20%)梯度洗脱得到 3 个部分 Fr. D3-1~D3-3。Fr. D3-1 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)和制备型 HPLC(甲醇-水 25∶75)纯化得到化合物 **1**(314.7 mg)。Fr. D3-2 用制备型 HPLC(甲醇-水 20∶80)制备得到化合物 **5**(207.2 mg)。Fr. D3-3 用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)和制备型 HPLC(甲醇-水 25∶75)纯化得到化合物 **6**(61.4 mg)、**7**(304.3 mg)和 **9**(198.2 mg)。Fr. E(300g)经硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇(5∶1→0∶1)梯度洗脱分离得到 3 个亚流分 Fr. E1~E3。Fr. E1 经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇-氯仿 1∶1)和制备型 HPLC(甲醇-水 45∶55)纯化得到化合物 **16**(36.8 mg)。Fr. E2 经反复硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)纯化得到化合物 **15**(5.4 mg),再经中压柱色谱(甲醇-水 0%→20% 梯度洗脱)纯化得到化合物 **19**(201.6 mg),再经制备型 HPLC(甲醇-水 25∶75)纯化得到化合物 **2**(36.8 mg)。

3　结构鉴定

化合物 1　白色无定形粉末;ESI-MS:*m/z* 291 $[M+H]^+$;^{1}H NMR (CD_3OD, 500 MHz) δ: 4.81 (1H, brs, H-2), 4.17 (1H, m, H-3), 2.85 (1H, dd, J = 16.7, 4.8 Hz, H-4α), 2.72 (1H, dd, J = 16.7, 1.9 Hz, H-4β), 5.90 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 5.93 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.96 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2′), 6.78 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5′), 6.74 (1H, dd, J = 8.1, 1.6 Hz, H-6′);^{13}C NMR (CD_3OD, 125 MHz) δ: 79.8 (C-2), 67.5 (C-3), 29.3 (C-4), 157.7 (C-5), 96.3 (C-6), 158.0 (C-7), 95.8 (C-8), 157.4 (C-9), 100.0 (C-10), 132.3 (C-1′), 115.3 (C-2′), 145.7 (C-3′), 145.9 (C-4′), 115.8 (C-5′), 119.4 (C-6′)。以上数据与文献[4]报道一致,故鉴定化合物 **1** 为表儿茶素。

天然产物研究与开发

化合物 2 白色无定形粉末；ESI-MS：*m/z* 291 [M + H]$^+$；^{1}H NMR (CD_3OD，500 MHz) δ：4.54 (1H，d，*J* = 7.5 Hz，H-2)，3.95 (1H，m，H-3)，2.82 (1H，dd，*J* = 16.2，5.4 Hz，H-4α)，2.48 (1H，dd，*J* = 16.2，8.2 Hz，H-4β)，5.83 (1H，d，*J* = 2.2 Hz，H-6)，5.90 (1H，d，*J* = 2.2 Hz，H-8)，6.81 (1H，d，*J* = 1.6 Hz，H-2′)，6.74 (1H，d，*J* = 8.1 Hz，H-5′)，6.68 (1H，dd，*J* = 8.1，1.6 Hz，H-6′)；^{13}C NMR (CD_3OD，125 MHz) δ：82.8 (C-2)，68.8 (C-3)，28.5 (C-4)，157.6 (C-5)，96.3 (C-6)，157.8 (C-7)，95.5 (C-8)，156.9 (C-9)，100.8 (C-10)，132.3 (C-1′)，115.2 (C-2′)，146.2 (C-3′)，146.2 (C-4′)，116.1 (C-5′)，120.1 (C-6′)。以上数据与文献[4]报道一致，故鉴定化合物 **2** 为儿茶素。

化合物 3 红褐色无定形粉末；ESI-MS：*m/z* 475 [M + Na]$^+$；^{1}H NMR (Acetone-d_6，500 MHz) δ：4.90 (1H，s，H-2)，4.29 (1H，brs，H-3)，2.90 (2H，m，H-4)，6.23 (1H，s，H-6)，7.05 (1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-2′)，6.83 (1H，d，*J* = 8.0 Hz，H-5′)，6.77 (1H，dd，*J* = 8.0，2.0 Hz，H-6′)，2.85 (1H，dd，*J* = 16.0，2.0 Hz，α-H_1)，3.11 (1H，dd，*J* = 16.0，6.0 Hz，α-H_2)，4.56 (1H，dd，*J* = 6.0，2.0 Hz，β-H)，6.58 (1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-2″)，6.48 (1H，dd，*J* = 8.0，2.0 Hz，H-5″)，6.64 (1H，d，*J* = 8.0 Hz，H-6″)；^{13}C NMR (CD_3OD，125 MHz) δ：79.7 (C-2)，66.6 (C-3)，28.9 (C-4)，105.2 (C-4a)，157.3 (C-5)，96.3 (C-6)，152.0 (C-7)，106.0 (C-8)，153.4 (C-8a)，131.9 (C-1′)，115.0 (C-2′)，145.1 (C-3′)，145.7 (C-4′)，116.0 (C-5′)，119.2 (C-6′)，38.6 (α-C)，35.3 (β-C)，170.9 (-COO-)，135.4 (C-1″)，115.4 (C-2′)，145.9 (C-3″)，146.3 (C-4″)，116.5 (C-5″)，119.2 (C-6″)。以上数据与文献[5]报道一致，故鉴定化合物 **3** 为金鸡纳素 Ia。

化合物 4 红褐色无定形粉末；ESI-MS：*m/z* 475 [M + Na]$^+$；^{1}H NMR (Acetone-d_6，500 MHz) δ：4.98 (1H，s，H-2)，4.26 (1H，brs，H-3)，2.91 (2H，m，H-4)，6.23 (1H，s，H-6)，6.93 (1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-2′)，6.73 (1H，d，*J* = 8.0 Hz，H-5′)，6.64 (1H，dd，*J* = 8.0，2.0 Hz，H-6′)，2.86 (1H，dd，*J* = 16.0，2.0 Hz，α-H_1)，3.12 (1H，dd，*J* = 16.0，6.0 Hz，α-H_2)，4.47 (1H，dd，*J* = 6.0，2.0 Hz，β-H)，6.68 (1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-2″)，6.58 (1H，dd，*J* = 8.0，2.0 Hz，H-5″)，6.73 (1H，d，*J* = 8.0 Hz，H-6″)；^{13}C NMR (CD_3OD，125 MHz) δ：80.2 (C-2)，66.9 (C-3)，29.3 (C-4)，105.2 (C-4a)，157.2 (C-5)，96.4 (C-6)，152.0 (C-7)，106.2 (C-8)，153.5 (C-8a)，131.7 (C-1′)，114.9 (C-2′)，145.2 (C-3′)，145.9 (C-4′)，115.3 (C-5′)，119.4 (C-6′)，38.3 (α-C)，35.2 (β-C) 170.8 (-COO-)，135.3 (C-1″)，115.3 (C-2″)，146.3 (C-3″)，145.9 (C-4″)，115.9 (C-5″)，119.4 (C-6″)。以上数据与文献[5]报道一致，故鉴定化合物 **4** 为金鸡纳素 Ib。

化合物 5 红褐色无定形粉末；ESI-MS：*m/z* 741 [M + H]$^+$；^{1}H NMR (Acetone-d_6，500 MHz) δ：5.24 (1H，s，H-2)，4.02 (1H，brs，H-3)，4.86 (1H，s，H-4)，6.19 (1H，s，H-6)，6.64 ~ 7.12 (6H，overlapped，H-2′，H-5′，H-6′，H-2‴，H-5‴，H-6‴)，2.96 (1H，d，*J* = 15.6 Hz，α-H_1)，3.08 (1H，dd，*J* = 15.6，6.0 Hz，α-H_2)，4.63 (1H，dd，*J* = 6.0，2.0 Hz，β-H)，6.70 (1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-2⁗)，6.64 (1H，dd，*J* = 8.0，2.0 Hz，H-5⁗)，6.50 (1H，d，*J* = 8.0 Hz，H-6⁗)，5.03 (1H，s，H-2″)，4.31 (1H，brs，H-3″)，2.78 (1H，d，*J* = 14.6 Hz，H-4″α)，2.92 (1H，d，*J* = 14.6 Hz，H-4″β)，5.97 (1H，s，H-6″)；^{13}C NMR (Acetone-d_6 + D_2O，125 MHz) δ：76.4 (C-2)，72.0 (C-3)，36.4 (C-4)，104.5 (C-4a)，151.2 (C-5)，95.4 (C-6)，153.8 (C-7)，106.9 (C-8)，155.4 (C-8a)，131.2 (C-1′)，114.5 (C-2′)，143.9 (C-3′)，144.7 (C-4′)，115.4 (C-5′)，118.4 (C-6′)，38.0 (α-C)，34.0 (β-C)，169.2 (-COO-)，134.3 (C-1⁗)，114.7 (C-2⁗)，144.6 (C-3⁗)，145.1 (C-4⁗)，115.9 (C-5⁗)，118.9 (C-6⁗)，78.9 (C-2″)，66.1 (C-3″)，28.8 (C-4″)，99.7 (C-4″a)，153.4 (C-5″)，96.7 (C-6″)，155.2 (C-7″)，107.6 (C-8″)，156.0 (C-8″a)，131.8 (C-1‴)，114.7 (C-2‴)，144.5 (C-3‴)，144.8 (C-4‴)，115.4 (C-5‴)，118.9 (C-6‴)。以上数据与文献[6,7]报道一致，故鉴定化合物 **5** 为金鸡纳素 Ⅱa。

化合物 6 红褐色无定形粉末；ESI-MS：*m/z* 741 [M + H]$^+$；^{1}H NMR (Acetone-d_6，500 MHz) δ：5.62 (1H，s，H-2)，3.98 (1H，brs，H-3)，4.63 (1H，brs，H-4)，6.12 (1H，s，H-6)，6.61 ~ 6.71 (8H，overlapped，H-2′，H-5′，H-6′，H-2‴，H-5‴，H-6‴，H-2⁗，H-6⁗)，1.95 (1H，dd，*J* = 15.6，6.6 Hz，α-H_1)，2.58 (1H，d，*J* = 15.6 Hz，α-H_2)，4.12 (1H，d，*J* = 6.6 Hz，β-H)，6.48 (1H，dd，*J* = 7.8，2.0 Hz，H-5⁗)，4.76 (1H，s，H-2″)，3.68 (1H，brs，H-3″)，2.53

天然产物研究与开发

(1H,d,J = 14.6 Hz,H-4″α),3.80 (1H,d,J = 14.6 Hz,H-4″β),5.92 (1H,s,H-6″);^{13}C NMR (Acetone-d_6 + D_2O,125 MHz) δ:75.4 (C-2),71.7 (C-3),36.6 (C-4),105.1 (C-4a),156.4 (C-5),94.9 (C-6),155.7 (C-7),108.1 (C-8),153.2 (C-8a),132.3 (C-1′),115.8 (C-2′),145.5 (C-3′),145.2 (C-4′),115.2 (C-5′),118.9 (C-6′),36.9 (α-C),34.3 (β-C),169.0 (-COO-),135.3 (C-1‴),115.1 (C-2‴),144.8 (C-3‴),144.3 (C-4‴),114.9 (C-5‴),119.2 (C-6‴),76.5 (C-2″),72.1 (C-3″),28.8 (C-4″),99.9 (C-4″a),156.4 (C-5″),96.7 (C-6″),155.3 (C-7″),108.2 (C-8″),150.5 (C-8″a),131.8 (C-1‴),115.5 (C-2‴),145.5 (C-3‴),145.0 (C-4‴),115.2 (C-5″),118.9 (C-6‴)。以上数据与文献[6,7]报道一致,故鉴定化合物 **6** 为金鸡纳素Ⅱb。

化合物 7　红褐色无定形粉末;ESI-MS:m/z 601 [M + Na]$^+$;^{1}H NMR (DMSO-d_6,500 MHz) δ:4.76 (1H,s,OH_A-3),4.88 (1H,s,H_A-2),4.15 (1H,brs,H_A-3),2.35 (1H,d,J = 14.5 Hz,H_A-4α),2.70 (1H,d,J = 14.5 Hz,H_A-4β),5.79 (1H,s,H_A-6),6.98 (1H,d,J = 2.0 Hz,H_A-2′),6.62 (1H,d,J = 8.0 Hz,H_A-5′),6.78 (1H,dd,J = 8.0,2.0 Hz,H_A-6′),4.92 (1H,s,H_B-2),3.60 (1H,brs,H_B-3),4.42 (1H,s,H_B-4),5.76 (1H,s,H_B-6),5.70 (1H,s,H_B-8),6.49 (1H,d,J = 2.0 Hz,H_B-2′),6.61 (1H,d,J = 8.0 Hz,H_B-5′),6.77 (1H,dd,J = 8.0,2.0 Hz,H_B-6′);^{13}C NMR (DMSO-d_6,125 MHz) δ:79.2 (C-2$_A$),66.4 (C_A-3),28.8 (C_A-4),100.6 (C_A-4a),155.7 (C_A-5),96.9 (C_A-6),155.9 (C_A-7),114.9 (C_A-8),155.7 (C_A-8a),131.8 (C_A-1′),115.4 (C_A-2′),145.3 (C_A-3′),145.1 (C_A-4′),114.9 (C_A-5′),115.2 (C_A-6′),76.9 (C_B-2),72.8 (C_B-3),36.8 (C_B-4),100.6 (C_B-4a),157.7 (C_B-5),96.3 (C_B-6),157.7 (C_B-7),95.9 (C_B-8),157.7 (C_B-8a),132.4 (C_B-1′),115.4 (C_B-2′),145.3 (C_B-3′),145.0 (C_B-4′),114.9 (C_B-5′),115.2 (C_B-6′)。以上数据与文献[8]报道一致,故鉴定化合物 **7** 为 Procyanidin B_2。

化合物 8　红褐色无定形粉末;ESI-MS:m/z 601 [M + Na]$^+$;^{1}H NMR (CD_3OD,500 MHz) δ:4.91 (1H,brs,H_A-2),4.00 (1H,brs,H_A-3),4.56 (1H,d,J = 1.2 Hz,H_A-4),6.04 (1H,d,J = 2.4 Hz,H_A-6),5.98 (1H,d,J = 2.4 Hz,H_A-8),6.88 (1H,d,J = 2.0 Hz,H_A-2′),6.73 (1H,d,J = 8.2 Hz,H_A-5′),6.68 (1H,dd,J = 8.2,1.5 Hz,H_A-6′),4.80 (1H,brs,H_B-2),4.15 (1H,brs,H_B-3),2.68 (1H,d,J = 16.5 Hz,H_B-4α),2.89 (1H,dd,J = 16.5,4.5 Hz,H_B-4β),6.04 (1H,s,H_B-8),6.97 (1H,d,J = 1.8Hz,H_B-2′),6.76 (1H,d,J = 8.2 Hz,H_B-5′),6.80 (1H,dd,J = 8.2,1.8 Hz,H_B-6′);^{13}C NMR (CD_3OD,125 MHz) δ:77.3 (C-2$_A$),72.7 (C_A-3),38.4 (C_A-4),101.4 (C_A-4a),158.0 (C_A-5),96.1 (C_A-6),159.5 (C_A-7),96.7 (C_A-8),159.5 (C_A-8a),132.3 (C_A-1′),115.2 (C_A-2′),146.0 (C_A-3′),145.8 (C_A-4′),115.9 (C_A-5′),119.2 (C_A-6′),79.7 (C_B-2),67.5 (C_B-3),30.4 (C_B-4),101.4 (C_B-4a),158.0 (C_B-5),108.9 (C_B-6),155.5 (C_B-7),96.7 (C_B-8),155.5 (C_B-8a),132.3 (C_B-1′),115.9 (C_B-2′),146.0 (C_B-3′),145.8 (C_B-4′),115.9 (C_B-5′),119.4 (C_B-6′)。以上数据与文献[9]报道一致,故鉴定化合物 **8** 为 Procyanidin B_5。

化合物 9　红褐色无定形粉末;ESI-MS:m/z 867 [M + H]$^+$;^{1}H NMR (CD_3OD,500 MHz) δ:4.99 (1H,brs,H_A-2),4.32 (1H,brs,H_A-3),2.81 (1H,d,J = 16.0 Hz,H_A-4α),2.94 (1H,dd,J = 16.0,4.0 Hz,H_B-4β),5.92 (1H,s,H_A-6),7.12 (1H,d,J = 2.0 Hz,H_A-2′),6.74 (3H,m,H_A-5′,H_B-5′,H_C-5′),6.77 (1H,dd,J = 8.0,2.0 Hz,H_A-6′),5.22 (1H,brs,H_B-2),4.01 (2H,brs,H_B-3,H_C-3),4.71 (2H,brs,H_B-4,H_C-4),5.92 (1H,s,H_B-6),7.02 (1H,brs,H_B-2′),6.70 (2H,m,H_B-6′,H_C-5′),5.07 (1H,brs,H_C-2),6.00 (1H,d,J = 2.0 Hz,H_C-6),6.03 (1H,d,J = 2.0 Hz,H_C-8),6.92 (1H,d,J = 2.0 Hz,H_C-2′);^{13}C NMR (CD_3OD,125 MHz) δ:79.4 (C_A-2),66.7 (C_A-3),30.0 (C_A-4),100.0 (C_A-4a),156.6 (C_A-5),97.4 (C_A-6),156.6 (C_A-7),107.4 (C_A-8),154.4 (C_A-8a),131.8 (C_A-1′),115.0 (C_A-2′),146.0 (C_A-3′),145.6 (C_A-4′),115.7 (C_A-5′),118.7 (C_A-6′),76.6 (C_B-2),72.9 (C_B-3),37.1 (C_B-4),102.3 (C_B-4a),156.4 (C_B-5),97.1 (C_B-6),156.9 (C_B-7),106.8 (C_B-8),154.7 (C_B-8a,C_C-8a),132.3 (C_B-1′,C_C-1′),114.9 (C_B-2′,C_C-2′),145.9 (C_B-3′,C_C-3′),145.4 (C_B-4′),115.8 (C_B-5′,C_C-5′),118.5 (C_B-6′),76.7 (C_C-2),73.7 (C_C-3),36.9 (C_C-4),101.5 (C_C-

天然产物研究与开发

4a),158.0 (C_C-5),96.0 (C_C-6),158.2 (C_C-7),107.4 (C_C-8),145.5 (C_C-4′),119.5 (C_C-6′)。以上数据与文献[10]报道一致,故鉴定化合物 **9** 为 Procyanidin C_1。

化合物 10 白色无定形粉末;ESI-MS:*m/z* 607 $[M+Na]^+$,619 $[M+Cl]^-$;^{1}H NMR ($CDCl_3$,500 MHz) δ:6.62 (2H,brs,H-2,H-6),4.75 (1H,d,*J* = 5.5 Hz,H-7),3.13 (1H,m,H-8),4.29 (1H,m,H-9α),3.91 (1H,m,H-9β),6.89 (1H,m,H-2′),6.90 (1H,d,*J* = 8.0 Hz,H-5′),6.82 (1H,dd,*J* = 8.0,1.0 Hz,H-6′),3.07 (1H,m,H-8′),4.27 (1H,m,H-9′α),3.91 (1H,m,H-9′β),6.97 (1H,brs,H-2″),6.88 (1H,d,*J* = 8.0 Hz,H-5″),6.95 (1H,d,*J* = 8.0 Hz,H-6″),5.02 (1H,d,*J* = 8.5 Hz,H-7″),3.87 (1H,m,H-8″),3.57 (1H,m,H-9″α),3.32 (1H,m,H-9″β),3.84 (3H,s,OCH_3-3),3.95 (6H,s,OCH_3-3′,OCH_3-5′),3.81 (3H,s,OCH_3-3″);^{13}C NMR ($CDCl_3$,125 MHz) δ:137.9 (C-1),102.7 (C-2),153.2 (C-3),134.6 (C-4),153.2 (C-5),102.7 (C-6),85.9 (C-7),54.0 (C-8),72.1 (C-9),132.7 (C-1′),108.6 (C-2′),146.7 (C-3′),145.3 (C-4′),114.2 (C-5′),118.9 (C-6′),85.7 (C-7′),54.5 (C-8′),71.5 (C-9′),131.9 (C-1″),109.7 (C-2″),146.4 (C-3″),145.4 (C-4″),114.3 (C-5″),120.4 (C-6″),74.1 (C-7″),89.1 (C-8″),60.5 (C-9″),56.3 (OCH_3-3),56.0 (OCH_3-3′),56.0 (OCH_3-5′),56.0 (OCH_3-3″)。以上数据与文献[11]报道一致,故鉴定化合物 **10** 为 Hedyotol D。

化合物 11 白色无定形粉末;ESI-MS:*m/z* 383 $[M+Na]^+$;^{1}H NMR (DMSO-d_6,500 MHz) δ:6.62 (3H,m,H-2,H-5,H-6′),6.58 (1H,dd,*J* = 7.8,1.2 Hz,H-6),2.83 (1H,m,H-7α),2.43 (1H,m,H-7β),2.58 (1H,m,H-8),3.56 (1H,m,H-9α),3.87 (1H,m,H-9β),6.82 (1H,s,H-2′),6.74 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-5′),4.65 (1H,m,H-7′),2.19 (1H,m,H-8′),3.47 (1H,m,H-9′α),3.67 (1H,m,H-9′β),3.74 (3H,s,OCH_3-3),3.74 (6H,s,OCH_3-3′);^{13}C NMR (DMSO-d_6,125 MHz) δ:131.4 (C-1),112.4 (C-2),147.2 (C-3),144.3 (C-4),115.1 (C-5),120.3 (C-6),31.9 (C-7),41.7 (C-8),71.5 (C-9),134.4 (C-1′),109.2 (C-2′),147.1 (C-3′),145.2 (C-4′),114.7 (C-5′),118.0 (C-6′),81.5 (C-7′),52.2 (C-8′),58.3 (C-9′),55.2 (OCH_3-3),55.3 (OCH_3-3′)。以上数据与文献[12]报道一致,故鉴定化合物 **11** 为落叶松树脂醇。

化合物 12 白色无定形粉末;ESI-MS *m/z*;381 $[M+Na]^+$;^{1}H NMR ($CDCl_3$,500 MHz) δ:6.89 (1H,m,H-2),6.88 (1H,d,*J* = 8.2 Hz,H-5),6.82 (1H,dd,*J* = 8.2,1.7 Hz,H-6),4.74 (1H,d,*J* = 4.3Hz,H-7),3.10 (1H,m,H-8),4.24 (1H,m,H-9α),3.87 (1H,m,H-9β),6.89 (1H,m,H-2′),6.88 (1H,d,*J* = 8.2 Hz,H-5′),6.82 (1H,dd,*J* = 8.2,1.7 Hz,H-6′),4.74 (1H,d,*J* = 4.3 Hz,H-7′),3.10 (1H,m,H-8′),4.24 (1H,m,H-9′α),3.87 (1H,m,H-9′β),3.90 (3H,s,OCH_3-3),3.90 (6H,s,OCH_3-3′);^{13}C NMR ($CDCl_3$,125 MHz) δ:132.9 (C-1),108.6 (C-2),146.7 (C-3),145.2 (C-4),114.3 (C-5),118.9 (C-6),85.9 (C-7),54.1 (C-8),71.6 (C-9),132.9 (C-1′),108.6 (C-2′),146.7 (C-3′),145.2 (C-4′),114.3 (C-5′),118.9 (C-6′),85.9 (C-7′),54.1 (C-8′),71.6 (C-9′),55.9 (OCH_3-3),55.9 (OCH_3-3′)。以上数据与文献[12]报道一致,故鉴定化合物 **12** 为(+)-Pinoresinol。

化合物 13 黄色无定形粉末;ESI-MS:*m/z* 536 $[M+H]^+$;^{1}H NMR ($CDCl_3$,500 MHz) δ:6.68 (1H,s,H-2),6.86 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-5),6.70 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-6),2.58 (1H,dd,*J* = 13.7,10.7 Hz,H-7α),2.86 (1H,dd,*J* = 13.7,4.9 Hz,H-7β),2.65 (1H,m,H-8),3.74 (1H,dd,*J* = 8.8,8.6 Hz,H-9α),4.09 (1H,dd,*J* = 8.8,6.3 Hz,H-9β),6.68 (1H,s,H-2′),6.89 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-5′),6.86 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-6′),4.77 (1H,d,*J* = 6.3 Hz,H-7′),2.66 (1H,m,H-8′),4.24 (1H,dd,*J* = 11.3,7.3 Hz,H-9′α),4.40 (1H,dd,*J* = 11.3,7.3 Hz,H-9′β),7.00 (1H,s,H-2″),6.93 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-5″),7.12 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-6″),7.04 (1H,d,*J* = 12.8 Hz,H-7″),5.76 (1H,d,*J* = 12.8 Hz,H-8″),3.88 (6H,s,OCH_3-3,OCH_3-3′),3.96 (3H,s,OCH_3-3″),5.47 (1H,brs,OH-4),5.51 (1H,brs,OH-4′),5.90 (1H,brs,OH-4″);^{13}C NMR ($CDCl_3$,125 MHz) δ:131.9 (C-1),111.2 (C-2),146.5 (C-3),144.0 (C-4),114.4 (C-5),121.1 (C-6),33.3 (C-7),42.7 (C-8),72.8 (C-9),134.4 (C-1′),108.2 (C-2′),146.5 (C-3′),145.3 (C-4′),114.5 (C-5′),118.8 (C-6′),83.0 (C-7′),49.1 (C-8′),62.3 (C-9′),127.1 (C-1″),109.4 (C-2″),

148.1(C-3″),145.3 (C-4″),114.3 (C-5″),123.0 (C-6″),144.0 (C-7″),115.9 (C-8″),166.3 (C-9″),55.9 (OCH_3-3,-3′,-3″)。以上数据与文献[13,14]报道一致,故鉴定化合物 **13** 为 9-*O*-(*Z*)-阿魏酰落叶松脂。

化合物 14　黄色无定形粉末;ESI-MS:*m/z* 537 $[M+H]^+$;^{1}H NMR ($CDCl_3$,500 MHz) δ: 6.70 (1H,s,H-2),6.86 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-5),6.71 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-6),2.58 (1H,dd,*J* = 13.7,10.7 Hz,H-7α),2.90 (1H,dd,*J* = 13.7,4.9Hz,H-7β),2.77(1H,m,H-8),3.79 (1H,dd,*J* = 8.8,8.6 Hz,H-9α),4.12 (1H,m,H-9β),6.68 (1H,s,H-2′),6.89 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-5′),6.68 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-6′),4.83 (1H,d,*J* = 6.3 Hz,H-7′),2.66 (1H,m,H-8′),4.34 (1H,dd,*J* = 11.3,7.3 Hz,H-9′α),4.52 (1H,dd,*J* = 11.3,7.3 Hz,H-9′β),7.00 (1H,s,H-2″),6.93 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-5″),7.12 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-6″),7.51 (1H,d,*J* = 15.8 Hz,H-7″),7.51(1H,d,*J* = 15.8 Hz,H-8″),3.88 (6H,S,OCH_3-3,-3′),3.96 (3H,s,OCH_3-3″),5.47 (1H,brs,OH-4),5.51 (1H,brs,OH-4′),5.90 (1H,brs,OH-4″);^{13}C NMR ($CDCl_3$,125 MHz) δ: 131.9(C-1),111.2 (C-2),146.5(C-3),144.0 (C-4),114.4 (C-5),121.1 (C-6),33.2 (C-7),42.5 (C-8),72.7 (C-9),134.4 (C-1′),108.4 (C-2′),146.5 (C-3′),144.0 (C-4′),114.5 (C-5′),118.9 (C-6′),83.5 (C-7′),49.1 (C-8′),62.7 (C-9′),127.1 (C-1″),109.4(C-2″),148.1 (C-3″),145.3 (C-4″),114.4 (C-5″),123.1 (C-6″),144.8 (C-7″),114.9 (C-8″),167.0 (C-9″),55.9 (OCH_3-3,-3′,-3″)。以上数据与文献[13,14]报道一致,故鉴定化合物 **14** 为 9-*O*-(*E*)-阿魏酰落叶松脂。

化合物 15　白色无定形粉末;ESI-MS:*m/z* 605 $[M+Na]^+$;^{1}H NMR (CD_3OD,500 MHz) δ: 6.43 (2H,s,H-2,H-6),4.42 (1H,d,*J* = 6.0 Hz,H-7),2.09 (1H,m,H-8),3.89 (1H,m,H-9α),3.76 (1H,m,H-9β),6.58 (1H,s,H-2′),2.59 ~ 2.74 (2H,m,H-7′),1.71 (1H,m,H-8′),3.25 (1H,m,H-9′α),3.83 (1H,m,H-9′β),3.75 (6H,brs,OCH_3-3,OCH_3-5),3.86 (3H,s,OCH_3-3′),3.32 (3H,brs,OCH_3-5′),4.28 (1H,d,*J* = 8.0 Hz,H-1′),3.30 ~ 3.84 (5H,m,H-2″,H-4″,H-3″,H-5″,H-6″);^{13}C NMR (CD_3OD,125 MHz) δ: 134.6 (C-1),107.1 (C-2),149.1 (C-3),139.4 (C-4),149.1 (C-5),107.1 (C-6),42.8 (C-7),43.2 (C-8),71.6 (C-9),130.3 (C-1′),108.0 (C-2′),148.7 (C-3′),139.0 (C-4′),147.7 (C-5′),126.5 (C-6′),33.8 (C-7′),40.7 (C-8′),66.4 (C-9′),104.9 (C-1″),75.3 (C-2″),78.3 (C-3″),71.8 (C-4″),78.0 (C-5″),62.9 (C-6″),57.0 (OCH_3-3,-5),56.7 (OCH_3-3′),60.3 (OCH_3-5′)。以上数据与文献[15,16]报道一致,故鉴定化合物 **15** 为(+)-Lyoniresinol 9′-*O*-glucoside。

化合物 16　白色无定形粉末;ESI-MS;*m/z* 509 $[M+H]^+$;^{1}H NMR (CD_3OD,500 MHz) δ: 5.62 (1H,d,*J* = 6.6 Hz,H-2),3.68 (1H,dd,*J* = 6.6,1.2 Hz,H-3),7.70 (1H,d,*J* = 1.2 Hz,H-4),7.62 (1H,d,*J* = 1.2 Hz,H-6),3.86 (1H,m,H-10),3.90 (3H,s,OCH_3-7),6.93 (1H,d,*J* = 1.8 Hz,H-2′),6.77 (1H,d,*J* = 8.4 Hz,H-5′),6.82 (1H,d,*J* = 8.4 Hz,H-6′),3.80 (3H,s,OCH_3-4′),5.69 (1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-1″),3.56 (1H,m,H-2″),3.50 (1H,t,*J* = 9.6 Hz,H-3″),3.46(1H,m,H-4″),3.49 (1H,m,H-5″),3.89 (1H,m,H-6α″),3.75 (1H,m,H-6β″);^{13}C NMR (CD_3OD,125 MHz) δ:90.4 (C-2),54.5 (C-3),121.2 (C-4),123.8 (C-5),115.4 (C-6),145.4 (C-7),154.5 (C-8),130.4 (C-9),64.5 (C-10),56.7 (C-11),166.6 (C-12),133.8 (C-1′),110.6 (C-2′),149.2 (C-3′),147.2 (C-4′),116.2 (C-5′),119.8 (C-6′),56.4 (C-7′),96.2 (C-1″),74.1 (C-2″),78.0 (C-3′),71.1 (C-4′),78.8 (C-5′),62.3 (C-6′)。以上数据与文献[17]报道一致,故鉴定化合物 **16** 为 Pomegralignan。

化合物 17　白色针状晶体;ESI-MS:*m/z* 215 $[M+Na]^+$;^{1}H NMR ($CDCl_3$,500 MHz) δ: 6.24 (1H,d,*J* = 9.4 Hz,H-3),7.60 (1H,d,*J* = 9.4 Hz,H-4),6.92 (1H,s,H-5),6.84 (1H,s,H-8),3.95 (3H,s,OCH_3-7);^{13}C NMR ($CDCl_3$,125 MHz) δ: 162.4 (C-2),112.3 (C-3),144.0 (C-4),107.9 (C-5),150.0 (C-6),150.6 (C-7),103.2 (C-8),145.0 (C-9),111.1 (C-10),56.2 (OCH_3-7)。以上数据与文献[18]报道一致,故鉴定化合物 **17** 为东莨菪内酯。

化合物 18　白色无定型粉末;ESI-MS:*m/z* 387 $[M+H]^+$;^{1}H NMR (C_5D_5N,500 MHz) δ: 6.44 (1H,d,*J* = 9.6 Hz,H-3),7.74 (1H,d,*J* = 9.6 Hz,H-4),6.73 (1H,s,H-5),7.42 (1H,d,*J* = 2.0 Hz,H-2′),7.29 (1H,d,*J* = 8.0 Hz,H-5′),7.36 (1H,

天然产物研究与开发

dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6′), 5.59 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-7′), 4.48 (1H, ddd, J = 8.4, 3.2, 2.4 Hz, H-8′), 4.31 (1H, dd, J = 12.8, 2.4 Hz, H-9′α), 3.91 (1H, dd, J = 12.8, 3.2 Hz, H-9′β), 3.79 (3H, s, OCH_3-6), 3.71 (3H, s, OCH_3-3′); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ: 160.8 (C-2), 113.8 (C-3), 144.4 (C-4), 111.9 (C-4a), 101.2 (C-5), 146.4 (C-6), 138.5 (C-7), 133.1 (C-8), 133.1 (C-8a), 127.6 (C-1′), 112.3 (C-2′), 149.1 (C-3′), 148.9 (C-4′), 116.6 (C-5′), 121.7 (C-6′), 77.5 (C-7′), 79.9 (C-8′), 56.2 (OCH_3-6), 55.8 (OCH_3-3′)。以上数据与文献[19]报道一致,故鉴定化合物**18** 为 Cleomiscosin B。

化合物 19 白色无定形粉末; ESI-MS: m/z 457 $[M+H]^+$; ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 500 MHz) δ: 6.31 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 7.95 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 7.29 (1H, s, H-5), 7.14 (1H, s, H-8), 5.39 (1H, brs, H-1′), 3.00 ~ 3.50 (7H, m, H-2′, H-3′, H-4′, H-5′, H-6′α, H-4″, H-5″), 4.76 (1H, brs, H-6′β), 4.94 (1H, brs, OH-2′), 4.68 (1H, brs, OH-3′), 5.18 (1H, brs, OH-4′), 5.18 (1H, brs, H-1″), 5.07 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-2″), 4.48 (1H, brs, OH-2″), 3.70 (1H, brs, OH-3″), 3.88 (1H, m, OH-5′); ^{13}C NMR (DMSO-d_6, 125 MHz) δ: 160.6 (C-2), 113.4 (C-3), 144.2 (C-4), 112.5 (C-4a), 109.7 (C-5), 145.9 (C-6), 149.8 (C-7), 103.0 (C-8), 148.9 (C-8a), 99.5 (C-1′), 73.0 (C-2′), 76.6 (C-3′), 69.7 (C-4′), 76.6 (C-5′), 67.5 (C-6′), 109.3 (C-1″), 75.4 (C-2″), 78.8 (C-3″), 73.4 (C-3″), 63.4 (C-5″), 56.0 (OCH_3-6)。以上数据与文献[20]报道一致,故鉴定化合物**19** 为 Hymexelsin。

参考文献

1 Chinese Pharmacopoeia Commission (国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Vol Ⅰ (中华人民共和国药典:第一部) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015: 257.

2 Jia MR (贾敏如), Li XW (李星炜). National records of Chinese medicine (中国民族药志要) [M], Beijing: China Medical Science Press, 2005.

3 Ndagijimana A, Wang XM, Pan GX, *et al*. A review on indole alkaloids isolated from *Uncaria rhynchophylla* and their pharmacological studies [J]. *Fitoterapia*, 2013, 86: 35-47.

4 Yang H (杨惠), Ding LF (丁林芬), Tu WC (涂文超), *et al*. Two new iridoids from *Viburnum congestum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2017, 29: 543-548.

5 Nonaka G, Kawahara O, Nishioka I. Tannins and related compound. Ⅶ. Phenylpropanoid-substituted epicatechins, cinchonains from *Cinchona succirubra*. (1) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30: 4268-4276.

6 Nonaka G, Kawahara O, Nishioka I. Tannins and related compound. Ⅶ. Phenylpropanoid-substituted epicatechins, cinchonains from *Cinchona succirubra* (2) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30: 4277-4282.

7 Hsu FL, Nonaka G, Nishioka I. Tannins and related compound. XXXI. Isolation and characterization of proanthocyanidins in *Kandelia candel* (L.) druce [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33: 3142-3152.

8 Stark T, Bareuther S, Hofmann B. Sensory-guided decomposition of roasted cocoa nibs (*Theobroma cacao*) and structure determination of taste-active polyphenols [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53: 5407-5418.

9 Cui CB, Tezuka Y, Kikuchi T, *et al*. Constituents of a fern, *Davallia mariesii* moore. Ⅱ. Identification and ^{1}H-and^{13}C-nuclear magnetic resonance spectra [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40: 889-898.

10 Shoji T, Mutsuga M, Nakamura T, *et al*. Isolation and structural elucidation of some procyanidins from apple by low-temperature nuclear magnetic resonance [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 3806-3813.

11 Xiong L, Zhu CG, Li YR, *et al*. Lignans and neolignans from *Sinocalamus affinis* and their absolute configurations [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74: 1188-1200.

12 Zhao D (赵丹), Wu TY (吴桐宇), Guan YQ (关永强), *et al*. Chemical constituents from roots of *Stelleropsis tianschanica* [J]. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2017, 42: 3379-3384.

13 Hsiao JJ, Chiang HC. Lignans from the wood of *Aralia bipinnata* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39: 899-902.

14 Duh CY, Phoebe CH, Pezzuto JM. Plant anticancer agents, XIII. Cytotoxic constituents from *Wikstroemia elliptica* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49: 706-709.

15 Lee DG, Jung HJ, Woo ER. Antimicrobial property of (+)-lyoniresinol-3-*O*-D-glucopyranoside isolated from the root bark of *Lycium chinense* miller against human pathogenic microorganisms [J]. *Arch Pharm Res*, 2005, 28: 1031-1036.

16 Ohashi K, Watanabe H, Okumura Y, *et al*. Indonesian medicinal plants. XII. Four isomeric lignan-glucosides from the bark of *Aegle marmelos* (Rutaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42: 1924-1926.

(下转第 1648 页)