

## 毛萼清风藤中一个新的氧化阿朴菲碱类化合物

黄 艳\*, 张春来, 稂文旺, 陈明生, 刘 元, 刘布鸣\*

(广西壮族自治区中医药研究院/广西中药质量标准研究重点实验室, 广西 南宁 530022)

**摘要:** 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、制备液相等多种色谱技术, 对毛萼清风藤的 95% 乙醇提取物进行分离纯化。从中分离得到了 8 个化合物, 根据化合物的光谱数据和理化性质鉴定为 5-甲氧基-1,2-亚甲二氧基氧化阿朴菲碱 (1)、5-氧阿朴菲碱 (2)、*N-p*-阿魏酰酪胺 (3)、*N*-反式香豆酰酪胺 (4)、槲皮素 (5)、芦丁 (6)、mutabiloside (7) 和原儿茶酸 (8)。其中, 化合物 1 为新化合物, 化合物 2~8 均为首次从毛萼清风藤中分离得到。

**关键词:** 清风藤科; 毛萼清风藤; 化学成分; 氧化阿朴菲碱; 5-甲氧基-1,2-亚甲二氧基氧化阿朴菲碱

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870 (2018) 05-0778-04

## A new oxoaporphine from *Sabia limoniacea* var. *ardisioides*

HUANG Yan\*, ZHANG Chun-lai, LANG Wen-wang, CHEN Ming-sheng, LIU Yuan, LIU Bu-ming\*

(Guangxi Institute of Chinese Medical & Pharmaceutical Sciences and Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Nanning 530022, China)

**Abstract:** The chemical constituents of *Sabia limoniacea* var. *ardisioides* were investigated using chromatographic methods, such as silica gel, Sephadex LH-20 and preparative HPLC. Eight compounds were isolated and their structures were elucidated by spectral data and physicochemical properties, which were identified as 5-methoxy-1,2-methylenedioxy oxoaporphine (1), fuseine (2), *N-p*-feruloyltyramine (3), *N-trans*-coumaroyl tyramine (4), quercetin (5), rutin (6), mutabiloside (7), and protocatechuic acid (8). Among those, compound 1 is a new compound, compounds 2-8 were isolated from this plant for the first time.

**Key words:** Sabiaceae; *Sabia limoniacea*; chemical constituent; oxoaporphine; 5-methoxy-1,2-methylenedioxy oxoaporphine

毛萼清风藤是清风藤科 (Sabiaceae) 清风藤属 (*Sabia Colebr*) 植物毛萼清风藤 [*Sabia limoniacea* var. *ardisioides* (Hook.et Am.) L.Chen] 的藤茎, 是传统瑶药“十八钻”中的黑钻<sup>[1]</sup>, 别名黑风藤。瑶医认为“钻”类药物性能攒透强劲、透利关节、通达经络, 多为行气止痛、消肿散瘀药。毛萼清风藤产于广西巴马、那坡、武鸣、宁明、防城、桂平、岑溪、贺州、昭平、蒙山、平乐、金秀、融水等县市及福建、广东、

云南等省, 具有祛风除湿、止痛散瘀的功效, 用于产后腹痛、风湿痹痛。前期本课题组已对毛萼清风藤的总三萜酸的提取工艺进行了优化研究<sup>[2]</sup>, 采用 GC-MS 对其脂溶性成分进行分析<sup>[3]</sup>, 并建立了药材薄层检测方法<sup>[4]</sup>。但是目前对毛萼清风藤的物质基础和作用机制研究尚不够深入, 为了进一步阐明该药的有效成分, 本课题组对毛萼清风藤的化学成分进行了深入研究, 从中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为 5-甲氧基-1,2-亚甲二氧基氧化阿朴菲碱 (1)、5-氧阿朴菲碱 (2)、*N-p*-阿魏酰酪胺 (3)、*N*-反式香豆酰酪胺 (4)、槲皮素 (5)、芦丁 (6)、mutabiloside (7) 和原儿茶酸 (8)。化合物 1~8 结构见图 1。其中, 化合物 1 为新化合物, 化合物 2~8 均为首次从毛萼清风

收稿日期: 2018-02-02; 修回日期: 2018-03-01.

基金项目: 广西科技基地和人才专项资助项目 (桂科 AD16380013, 桂科 AD17195002).

\*通讯作者 Tel: 86-771-5883405,

E-mail: hy2002-2006@163.com; liu\_buming@163.com

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2018-0122

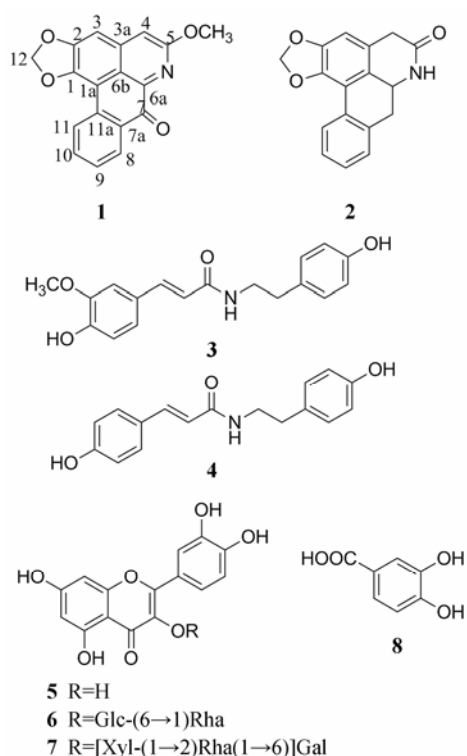


Figure 1 Structures of compounds 1-8

藤中分离得到。

化合物 1 黄色粉末, 易溶于氯仿, 254 nm 紫外灯显示橙黄色荧光, 与改良碘化铋钾反应呈阳性, 推测为生物碱类化合物。紫外光谱在 240 和 445 nm 处有最大吸收, 提示分子中有长共轭系统。红外光谱显示化合物结构中含羰基 ( $1651\text{ cm}^{-1}$ )、苯环 ( $1609$ 、 $1581\text{ cm}^{-1}$ )。由 HR-EI-MS ( $m/z$ ):  $305.0695\text{ [M]}^+$  (计算值  $305.0688$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ ) 给出分子式为  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ , 不饱和度为 14。

$^1\text{H NMR}$  (800 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 谱中 (表 1) 显示  $\delta$  6.23~8.60 低场处有 6 个芳香质子信号, 其中  $\delta_{\text{H}} 8.60$  (1H, d,  $J = 8.0\text{ Hz}$ )、 $\delta_{\text{H}} 7.68$  (1H, t,  $J = 8.0\text{ Hz}$ )、 $\delta_{\text{H}} 7.51$  (1H, t,  $J = 8.0\text{ Hz}$ ) 和  $\delta_{\text{H}} 8.50$  (1H, d,  $J = 8.0\text{ Hz}$ ) 处为典型的苯环 AA'BB' 系统取代的芳氢信号;  $\delta_{\text{H}} 7.19$  (1H, s) 和  $\delta_{\text{H}} 7.00$  (1H, s) 为 2 个芳香单峰质子信号,  $\delta_{\text{H}} 6.23$  (2H, s) 为亚甲二氧基的信号,  $\delta_{\text{H}} 4.21$  (3H, s) 为甲氧基的信号。 $^{13}\text{C NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 提示有 18 个碳信号, 由 DEPT 谱归属为 1 个甲基、1 个亚甲基、6 个次甲基和 10 个季碳信号,  $\delta_{\text{C}} 182.1$  为羰基信号,  $\delta_{\text{C}} 161.7$  上连接有氧原子,  $\delta_{\text{C}} 102.3$  为亚甲二氧基的特征信号,  $\delta_{\text{C}} 54.1$  为 1 个甲氧基信号。以上数据提示该化合物 1 为氧化阿朴菲碱类化合物。将其 NMR 数据与文献报道<sup>[5]</sup>对照, 发现化合物与鹅掌楸碱相似, 提示两者有相同的骨架结构。进一步比较两

Table 1  $^1\text{H NMR}$  (800 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) and  $^{13}\text{C NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spectral data of compound 1

Position	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
1a	107.6	
1	147.0	
2	151.9	
3	102.1	7.00 (1H, s)
3a	139.4	
4	110.5	7.19 (1H, s)
5	161.7	
6a	143.0	
6b	120.3	
7	182.1	
7a	131.4	
8	128.6	8.50 (1H, d, $J = 8.0\text{ Hz}$ )
9	128.4	7.51 (1H, t, $J = 8.0\text{ Hz}$ )
10	133.5	7.68 (1H, t, $J = 8.0\text{ Hz}$ )
11	127.3	8.60 (1H, d, $J = 8.0\text{ Hz}$ )
11a	132.7	
-OCH <sub>3</sub>	54.1	4.21 (3H, s)
OCH <sub>2</sub> O	102.3	6.23 (2H, s)

者的 NMR 数据, 发现化合物 1 结构中多一个甲氧基 ( $\delta_{\text{H}} 4.21$ ,  $\delta_{\text{C}} 54.1$ )。

在 HSQC 谱中显示: 甲氧基 ( $\delta_{\text{H}} 4.21$ ) 与  $\delta_{\text{C}} 54.1$  相关、H-12 ( $\delta_{\text{H}} 6.23$ ) 与  $\delta_{\text{C}} 102.3$  相关、H-3 ( $\delta_{\text{H}} 7.00$ ) 与  $\delta_{\text{C}} 102.1$  相关、H-4 ( $\delta_{\text{H}} 7.19$ ) 与  $\delta_{\text{C}} 110.5$  相关、H-9 ( $\delta_{\text{H}} 7.51$ ) 与  $\delta_{\text{C}} 128.4$  相关、H-10 ( $\delta_{\text{H}} 7.68$ ) 与  $\delta_{\text{C}} 133.5$  相关、H-8 ( $\delta_{\text{H}} 8.50$ ) 与  $\delta_{\text{C}} 128.6$  相关、H-11 ( $\delta_{\text{H}} 8.60$ ) 与  $\delta_{\text{C}} 127.3$  相关。在 HMBC 谱中显示 (图 2): H-3 ( $\delta_{\text{H}} 7.00$ ) 与 C-1 ( $\delta_{\text{C}} 147.0$ )、C-4 ( $\delta_{\text{C}} 110.5$ )、C-6b ( $\delta_{\text{C}} 120.3$ ) 相关; H-4 ( $\delta_{\text{H}} 7.19$ ) 与 C-5 ( $\delta_{\text{C}} 161.7$ ) 相关; H-8 ( $\delta_{\text{H}} 8.50$ ) 与 C-7 ( $\delta_{\text{C}} 182.1$ ) 相关; H-9 ( $\delta_{\text{H}} 7.51$ ) 与 C-7a ( $\delta_{\text{C}} 131.4$ )、C-11 ( $\delta_{\text{C}} 127.3$ ) 相关; H-10 ( $\delta_{\text{H}} 7.68$ ) 与 C-8 ( $\delta_{\text{C}} 128.6$ )、C-11a ( $\delta_{\text{C}} 132.7$ ) 相关; H-11 ( $\delta_{\text{H}} 8.60$ ) 与 C-1a ( $\delta_{\text{C}} 107.6$ ) 和 C-9 ( $\delta_{\text{C}} 128.4$ ) 相关; H-12 ( $\delta_{\text{H}} 6.23$ ) 与 C-1 ( $\delta_{\text{C}} 147.0$ )、C-2 ( $\delta_{\text{C}} 151.9$ ) 相关, 说明亚甲二氧基连接在 C-1 和 C-2 上; 甲氧基 ( $\delta_{\text{H}} 4.21$ ) 与 C-5 ( $\delta_{\text{C}} 161.7$ ) 相关, 说明甲氧基连接在 C-5 上。综上所述, 最终确定化合物结构为 5-甲氧基-1,2-亚甲二氧基氧化阿朴菲碱 (5-methoxy-1,2-methylenedioxyloxoaporphine)。该化合物的结构与文献<sup>[6]</sup>报道的 oxostephanine 相似, 只是甲氧基的连接位置不一样, oxostephanine 结构中甲氧基是连接在 C-8 位上, 而化合物 1 结构中甲氧基是连接在 C-5 位上, 经检索, 确定化合物 1 为新化合物, 命名为 5-甲氧基-1,2-亚甲二氧基氧化阿朴菲碱 (5-methoxy-1,2-methylenedioxyloxoaporphine)。

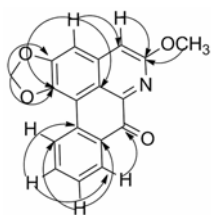


Figure 2 Key HMBC of compound 1

## 实验部分

日本岛津 UV2550 紫外-可见分光光度计; TENSOR27 红外光谱仪 (KBr 压片法); Autospec Premier P776 高分辨磁质谱气质联用仪; Agilent 5973N 气相色谱/四级杆质谱联用仪; Finnigan Trace DSQ 四级杆质谱仪; Bruker 800 MHz 核磁共振仪, Bruker 600 MHz 核磁共振仪和 Bruker 500 MHz 核磁共振仪 (TMS 做内标); Waters 制备型高效液相色谱仪; 柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产, Sephadex LH-20 凝胶为 Pharmacia 公司生产, Diaion HP20 大孔树脂为日本三菱株式会社生产。检测用薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工有限公司)。常规试剂均为分析纯。

毛萼清风藤干燥根茎, 采集于广西金秀县, 经广西中医药研究院中药研究所赖茂祥研究员鉴定为毛萼清风藤 [*Sabia limoniacea* var. *ardisioides* (Hook. et Am.) L.Chen] 的根茎。

### 1 提取分离

毛萼清风藤根茎 9.6 kg, 粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次提取 2 h, 过滤, 合并提取液, 回收溶剂, 得乙醇提取物。将乙醇提取物用水悬浮后, 依次用石油醚 (60~90 °C)、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂, 得石油醚部位 36 g、乙酸乙酯部位 80.5 g、正丁醇部位 147 g。

取石油醚部位 36 g 经硅胶柱色谱 (100~200 目) 分离, 以石油醚-乙酸乙酯不同体积比例梯度洗脱 (100 : 0、95 : 5、90 : 10、85 : 15、80 : 20、70 : 30、50 : 50), 将所得洗脱液薄层点板合并后得到 Fr.1~Fr.7 共 7 个组分。Fr.2 组分 (石油醚-乙酸乙酯 95 : 5) 洗脱得到 544 个流分, 其中流分 509~544 析出黄色粉末, 经硅胶 H 柱色谱分离, 洗脱剂为氯仿-丙酮-石油醚 (6 : 2 : 3), 得到黄色粉末 1 (30.2 mg)。

将乙酸乙酯部位 80.5 g 经硅胶柱色谱 (100~200 目) 分离, 以二氯甲烷-甲醇不同体积比例的梯度洗脱 (98 : 2、90 : 10、80 : 20、70 : 30、60 : 40、50 : 50), 将所得洗脱液薄层点板合并后得到 E1~E7 共 6 个组分。E3 组分 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH, 80 : 20) 经硅胶 H 柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离,

得到化合物 2 (8.3 mg); E4 组分 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH, 70 : 30) 经硅胶 H 柱色谱和制备型 HPLC (流动相甲醇-水=85 : 15, 流速为 5 mL·min<sup>-1</sup>) 分离纯化, 得到化合物 3 (7.2 mg) 和 4 (8.1 mg); E5 组分 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH, 60 : 40) 经硅胶 H 柱色谱和制备型 HPLC (流动相甲醇-水=80 : 20, 流速为 5 mL·min<sup>-1</sup>) 分离纯化, 得到化合物 5 (10.6 mg) 和 8 (12.5 mg)。

正丁醇部位 147 g 经 D101 大孔树脂分离, 以乙醇-水 (0 : 100、30 : 70、60 : 40、90 : 10) 不同体积比例进行梯度洗脱, 得到 B1~B4 共 4 个组分。B2 组分经 Sephadex LH-20 凝胶色谱和制备型 HPLC (流动相甲醇-水=70 : 30, 流速为 5 mL·min<sup>-1</sup>) 分离纯化, 得到化合物 6 (20.9 mg) 和 7 (14.7 mg)。

### 2 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末。UV (MeOH) λ<sub>max</sub>: 240、445 nm。IR (KBr) ν<sub>max</sub>: 1651、1609、1581 cm<sup>-1</sup>。HR-EI-MS: *m/z* 305.069 5 [M]<sup>+</sup> (计算值 C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>, 305.068 8)。<sup>1</sup>H NMR (800 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 和 <sup>13</sup>C NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 数据见表 1。

化合物 2 黄色针状结晶。EI-MS: *m/z* 279 [M]<sup>+</sup>, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 2.68 (1H, t, *J* = 14.2 Hz, H-7), 3.12 (1H, dd, *J* = 14.6, 5.2 Hz, H-7), 3.29 (1H, m, H-4), 4.54 (1H, d, *J* = 13.8 Hz, H-6a), 6.04、6.18 (2H, each s, OCH<sub>2</sub>O), 6.76 (1H, s, H-3), 7.26~7.36 (3H, m, H-8, 9, 10), 8.00 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-11), 8.27 (1H, s, NH)。<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 142.6 (C-1), 147.4 (C-2), 106.6 (C-3), 124.6 (C-3a), 36.2 (C-4), 168.8 (C-5), 49.9 (C-6a), 35.6 (C-7), 133.8 (C-7a), 128.5 (C-8), 128.0 (C-9), 127.3 (C-10), 126.4 (C-11), 130.3 (C-11a), 114.8 (C-11b), 124.0 (C-11c), 101.1 (OCH<sub>2</sub>O)。以上数据与文献<sup>[7]</sup>波谱数据完全一致, 故鉴定化合物 2 为 5-氧阿朴啡碱。

化合物 3 白色粉末。EI-MS: *m/z* 283 [M]<sup>+</sup>, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, MeOD) δ 2.75 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-7'), 3.46 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-8'), 3.88 (3H, s, 3-OMe), 6.40 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8), 6.71 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 7.02 (2H, dd, *J* = 1.8, 8.2 Hz, H-6), 7.05 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-2', 6'), 7.16 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 7.43 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7)。<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, MeOD) δ 128.2 (C-1), 111.4 (C-2), 149.3 (C-3), 149.8 (C-4), 116.4 (C-5), 123.2 (C-6), 142.0 (C-7), 118.7 (C-8), 169.2 (C-9), 131.3 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 156.9 (C-4'), 35.8 (C-7'), 42.6 (C-8'), 56.3 (OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[8]</sup>波谱数据完全一致, 故鉴定化合物

3 为 *N-p*-阿魏酰酪胺。

化合物 4 白色粉末。EI-MS:  $m/z$  313  $[M]^+$ ,  $C_{18}H_{19}NO_4$ 。 $^1H$ NMR (500 MHz, MeOD)  $\delta$  2.74 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-7'), 3.46 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-8'), 6.38 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, H-8), 6.71 (2H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-3', 5'), 6.78 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-3, 5), 7.04 (2H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-2', 6'), 7.39 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-2, 6), 7.43 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, H-7)。 $^{13}C$ NMR (125 MHz, MeOD)  $\delta$  127.7 (C-1), 130.7 (C-2), 116.7 (C-3), 156.9 (C-4), 116.7 (C-5), 130.7 (C-6), 147.8 (C-7), 118.4 (C-8), 169.2 (C-9), 131.3 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 160.5 (C-4'), 35.8 (C-7'), 42.6 (C-8')。以上数据与文献<sup>[9]</sup>波谱数据完全一致, 故鉴定化合物 4 为 *N*-反式香豆酰酪胺。

化合物 5 黄色粉末。盐酸-镁粉反应呈阳性, 表明该化合物为黄酮类化合物。TLC 检测与槲皮素对照品  $R_f$  值相同, 且二者混合熔点不下降。EI-MS:  $m/z$  302  $[M]^+$ ,  $C_{15}H_{10}O_7$ 。其  $^1H$ NMR、 $^{13}C$ NMR 核磁数据与文献<sup>[10]</sup>报道一致, 故化合物 5 为槲皮素。

化合物 6 淡黄色粉末。盐酸-镁粉呈阳性, Molish 反应呈阳性。TLC 检测与芦丁对照品  $R_f$  值相同, 且二者混合熔点不下降。ESI-MS:  $m/z$  633  $[M+Na]^+$ ,  $C_{27}H_{30}O_{16}$ 。其  $^1H$ NMR、 $^{13}C$ NMR 核磁数据与文献<sup>[11]</sup>报道一致, 故化合物 6 为芦丁。

化合物 7 棕褐色固体; 盐酸-镁粉呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS:  $m/z$  765  $[M+Na]^+$ ,  $C_{32}H_{39}O_{20}$ 。其  $^1H$ NMR (600 MHz, MeOD)  $\delta$  4.51 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-1'''), 4.76 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1'''), 5.30 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 6.18 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.38 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.88 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 7.63 (1H, dd,  $J = 2.4, 8.4$  Hz, H-6'), 7.73 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-2')。其  $^{13}C$ NMR (150 MHz, MeOD)  $\delta$  158.6 (C-2), 135.6 (C-3), 179.4 (C-4), 163.0 (C-5), 100.0 (C-6), 166.1 (C-7), 94.9 (C-8), 159.3 (C-9), 104.7 (C-10), 123.1 (C-1'), 117.7 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.1 (C-5'), 123.6 (C-6'), 102.4 (C-1''), 80.2 (C-2''), 75.3 (C-3''), 70.2 (C-4''), 75.6 (C-5''), 67.0 (C-6''), 105.6 (C-1'''), 74.5 (C-2'''), 77.0 (C-3'''), 69.8 (C-4'''), 66.8 (C-5'''), 102.0 (C-1'''), 71.9 (C-2'''), 72.3 (C-3'''), 74.2 (C-3'''), 69.6 (C-4'''), 17.9 (C-2''')。以上数据与文献<sup>[12]</sup>波谱数据完全一致, 故鉴定化合物 7 为 mutabiloside。

化合物 8 无色结晶 (甲醇); 三氯化铁反应呈阳性。EI-MS:  $m/z$  154  $[M]^+$ ,  $C_7H_6O_4$ 。其  $^1H$ NMR (600 MHz, MeOD)  $\delta$  6.79 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 7.36 (1H, dd,  $J = 1.2, 8.4$  Hz, H-6), 7.42 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-2)。其  $^{13}C$ NMR (150 MHz, MeOD)  $\delta$  123.1 (C-1), 117.7 (C-2),

146.1 (C-3), 151.5 (C-4), 115.7 (C-5), 122.9 (C-6), 170.2 (C=O)。以上数据与文献<sup>[13]</sup>波谱数据完全一致, 故鉴定化合物 8 为原儿茶酸。

## References

- [1] Dai B, Li ZD, Qiu CE, et al. Research on the traditional yao yao medicine of "tiger cattle drill" [J]. Chin J Ethnomed Ethnopharm (中国民族民间医药杂志), 1998, 7: 28-34, 46.
- [2] Huang Y, Zhang CL, Liu BM, et al. Optimization of extraction technology and determination of total triterpenoid acid from *Sabia limoniacea* Wall. [J]. J Guangxi Acad Sci (广西科学院学报), 2015, 31: 121-125.
- [3] Zhang CL, Huang Y, Liu Y, et al. GC-MS analysis of liposoluble components in *Sabia limoniacea* var. *ardisioides* [J]. J Guangxi Univ Chin Med (广西中医药大学学报), 2014, 17: 69-70.
- [4] Liu Y, Wen ZY, Song ZZ, et al. Study on the detection method of black diamond by thin layer chromatography [J]. Chin J Ethnomed Ethnopharm (中国民族民间医药杂志), 2013, 22: 3.
- [5] Ye YS, Liu JW, Liu XQ, et al. Antibacterial constituents from roots of *Zanthoxylum nitidum* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2013, 44: 1546-1551.
- [6] Li XB, Chen GY, Shao TM, et al. Alkaloids from the roots of *Polyalthia laui* [J]. J Chin Med Mater (中药材), 2017, 40: 2069-2072.
- [7] Deng Y, Chen J, Chen B, et al. Alkaloids from *Sabia parviflora* [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2003, 15: 322-323.
- [8] Ren Y, Shen L, Dai SJ. Studies on flavonoids and amides from herbs of *Solanum lyratum* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2009, 34: 721-723.
- [9] Li Y, Wang CL, Wang FF, et al. Phenolic components and flavanones from *Dendrobium candidum* [J]. Chin Pharm J (中国药学杂志), 2010, 45: 975-979.
- [10] Ni FY, Chen Z, Xu QM, et al. Chemical constituents from *Rhodiola sachalinensis* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2013, 44: 798-802.
- [11] Peng LF, Lu LH, Yang LG, et al. A new biflavone from *Dysosma versipellis* [J]. Acta Pharm Sin (药学学报), 2016, 51: 1281-1284.
- [12] Iwaoka E, Oku H, Takahashi Y, et al. Allergy-preventive effects of hibiscus mutabilis 'versicolor' and a novel allergy-preventive flavonoid glycoside [J]. Biol Pharm Bull, 2009, 32: 509-512.
- [13] Zhao QL, Wu ZB, Zheng ZH, et al. Phenolic acid derivatives from *Bauhinia glauca* subsp. *Pernervosa* [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2011, 46: 946-950.