

珍珠菜属植物三萜类化合物研究进展

黄新安^{1*}, 杨仁洲²

(1. 广州中医药大学热带医学研究所, 广州 510405; 2. 中国科学院华南植物园, 广州 510650)

摘要: 对珍珠菜属 (*Lysimachia*) 植物中已报道的三萜类化合物化学结构和生物活性研究进行了综述。本属中的三萜皂苷均以齐墩果烷型五环三萜为苷元基本骨架, 根据皂苷元结构, 可将皂苷分为 13 β , 28- 环氧 - 齐墩果烷型 (I 型) 和 12- 烯 - 齐墩果烷型 (II 型), 同时论述了 I 型和 II 型皂苷元化学结构转换。

关键词: 珍珠菜属; 三萜皂苷; 三萜

中图分类号: Q946.8

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2007)02-0175-08

Progress in the Triterpenoids from the Genus *Lysimachia* L.

HUANG Xin-an^{1*}, YANG Ren-zhou²

(1. Tropical Medicine Institute, Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou 510405, China;

2. South China Botanical Garden, the Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The chemical structures and pharmacology of triterpenoid compounds in the genus *Lysimachia* L. are reviewed. Triterpenoid saponins in this genus, characterized by the oleanane-derived sapogenols, can be classified into two primary types of 13 β , 28-oxide (I) and Δ^{12} -17-CH₂OH (II). The chemical transformations of types I and II sapogenols are also described.

Key words: *Lysimachia*; Triterpenoid saponins; Triterpenes

珍珠菜属 (*Lysimachia* L.) 隶属于报春花科 (Primulaceae), 全属约有 180 种植物, 我国约有 132 种, 其中 80% 为我国特有种^[1-2]。本属植物在民间多作为活血化瘀药使用, 有资料记载的地方用药、民间用药共约 59 种, 其中灵香草 (*L. foenum-graecum* Hance) 作为传统香料历史悠久, 过路黄 (常用中药四川金钱草 *L. christinae* Hance) 作为利尿、排石药使用较广, 石山细梗香草 [*L. capillipes* var. *cavaleriei* (Lévl.) Hand.-Mazz.] 可用于治疗肝炎和肝癌^[3-4]。过路黄被载入 2005 版《中华人民共和国药典》^[5]。

本属植物中的黄酮类化合物较多^[6-19], 这与其活血化瘀功效相符合。早期有学者认为黄酮类化合物对珍珠菜属内植物的化学分类有帮助, 但随着研究的深入, 发现黄酮类化合物在属内无明显的规律,

难以用于属内化学分类^[3]。近几年在本属植物中不断发现新的三萜类化合物, 由于三萜皂苷这一大类化合物具有免疫调节、抗肿瘤、抗病毒和抗真菌等作用^[20], 对其研究为开发和利用本属植物提供研究基础; 另外, 珍珠菜属中的三萜皂苷与紫金牛科 (Mysinaceae) 中的大部分皂苷属同一类型^[21-22], 为植物化学分类学研究珍珠菜属与紫金牛科的亲缘关系提供了借鉴。因此, 本文对珍珠菜属植物的三萜皂苷和游离的三萜化合物的结构及相关的生物活性进行了综述。

1 三萜皂苷的结构及原苷元的制备

从珍珠菜属植物中发现的三萜皂苷的苷元均

收稿日期: 2006-09-15 接受日期: 2007-01-19

基金项目: 国家自然科学基金 (30500052) 资助

* 通讯作者 Corresponding author

为齐墩果烷型,根据苷元结构,可将皂苷分为 13 β -28-环氧-齐墩果烷型(I型)和 12-烯-齐墩果烷型(II型)(图 1)。I 型苷元的结构变化主要来源于其 16、22、28、29 和 30 位的不同取代情况, II 型苷元结构丰富,这主要由于其结构变化的位点较多,如 16、21、22、23、27、28、29 和 30 位都有可能发生氧化、取代,图 2 中列出了部分取代基的结构。目前,已发现的珍珠菜属植物三萜皂苷的糖基包括 α -L-吡喃阿拉伯糖(Ara)、 β -D-吡喃葡萄糖(Glc)、 β -D-吡喃木糖(Xyl)、 α -L-吡喃鼠李糖(Rha)、 β -D-吡喃葡萄糖醛酸(Glc A)或 α -D-呋喃核糖(Rib)。苷元 3 位易形成糖苷键,此外, I 型苷元的 22 位和 II 型苷元的 22、28 位也可形成糖苷键, α -D-核糖(Rib)基与苷元 23 位也可形成糖苷键,这种情况在本属

植物中较为少见。在苷元 3 位上形成糖苷键的糖基主要有 β -D-葡萄糖基、 β -D-葡萄糖醛酸基和 α -L-阿拉伯糖基,在其它位置形成糖苷键的主要为 β -D-葡萄糖基。表 1 和 2 列出了已报道的三萜皂苷。

除表 1 和 2 中所述的结构外,还有几种取代基位置及取代方式较少见的结构,如细梗香草中发现的细梗香草皂苷 J(capilliposide J),结构上与 II 型相近,但苷元 13 位被氧化^[27];细梗香草皂苷 L(capilliposide L)^[35]为 II 型结构,与细梗香草皂苷 K(capilliposide K)不同之处在于苷元的 15、16 位形成氧环,15 位氧化的这类结构并不常见;本属三萜皂苷的 16 位羟基大多为 α 取代,但也存在如珍珠菜苷(lysimachoside)中的 β 型取代^[36](图 3)。

对于 I 型和 II 型皂苷元之间的联系,早在 20 世

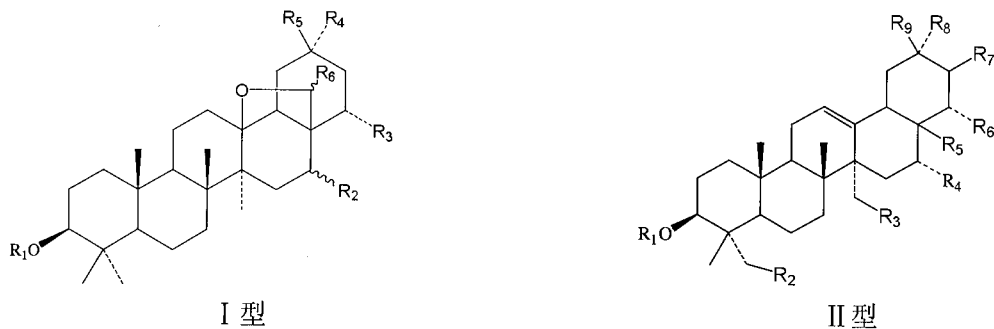


图 1 珍珠菜属植物中三萜皂苷的苷元结构
Fig. 1 Chemical structures of triterpenoid aglycones from the genus *Lysimachia*

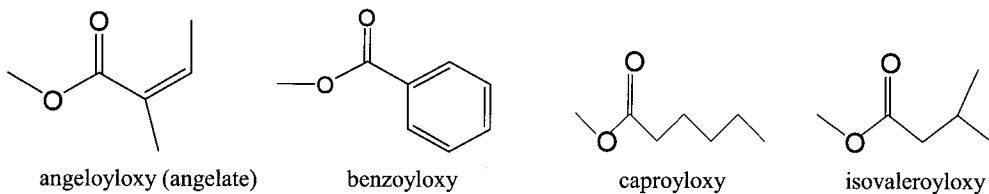


图 2 珍珠菜属三萜皂苷中的取代基结构
Fig. 2 Substituents in the saponins from the genus *Lysimachia*

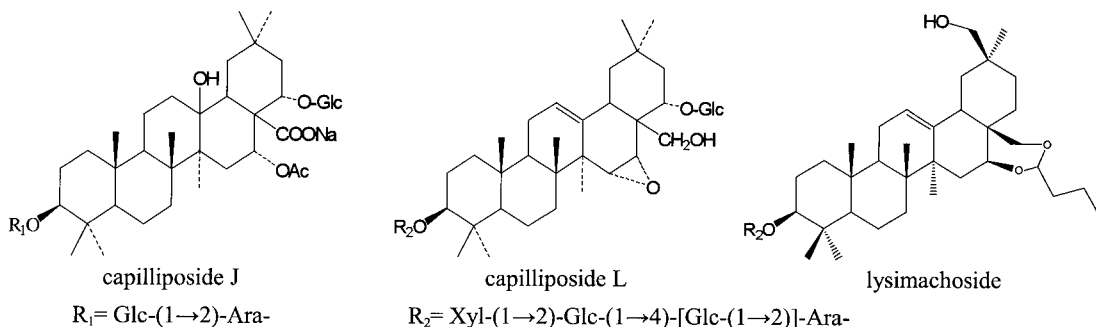


图 3 Capilliposide J、L 和 lysimachoside 的结构
Fig. 3 Chemical structures of capilliposides J, L and lysimachoside

纪六、七十年代就有学者进行了研究。Kitagawa 等用强酸水解从滨海珍珠菜(*L. mauritiana* Lam.)、矮桃(*L. clethroides* Duby)和小茄(*L. japonica* Thunb.)中提取的粗皂苷,从滨海珍珠菜中得到 dihydropriverogenin A,从后两种植物中得到 primulagenin A 和 dihydropriverogenin A; 而用温和的酸水解,则从

滨海珍珠菜中获得 priverogenin B,从矮桃中得到原报春花素 A (protoprimulagenin A) 和 aegicerin,从小茄中得到原报春花素 A。在强酸水解条件下,原报春花素 A 可转化为 primulagenin A, priverogenin B 可转变成 dihydropriverogenin A, cyclamiretin A 可转换成 cyclamiretin D (图 4)。Kitagawa 等的研

表 1 珍珠菜属植物中 I 型三萜皂苷

Table 1 Saponins (Type I) from the genus *Lysimachia*

化合物 Compound	取代基 Substituent						植物来源 Origin
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	
细梗香草皂苷A Capilliposide A	Xyl-(1→2)-Glc-(1→4)- [Glc-(1→2)]-Ara-	α-OH, β-H	OH	CH ₃	CH ₃	α-OH, β-H	Cap ^[23]
细梗香草皂苷B Capilliposide B	Xyl-(1→2)-Glc-(1→4)- [Glc-(1→2)]-Ara-	α-OH, β-H	caproyloxy	CH ₃	CH ₃	α-OH, β-H	Cap ^[23]
细梗香草皂苷C Capilliposide C	Xyl-(1→2)-Glc-(1→4)- [Glc-(1→2)]-Ara-	α-OH, β-H	isovaleroyloxy	CH ₃	CH ₃	α-OH, β-H	Cap ^[23]
细梗香草皂苷D Capilliposide D	Xyl-(1→2)-Glc-(1→4)- [Glc-(1→2)]-Ara-	α-OH, β-H	Glc-O-	CH ₃	CH ₃	α-OH, β-H	Cap ^[24]
细梗香草皂苷E Capilliposide E	Glc-(1→2)-Ara-	α-OAc, β-H	Glc-O-	CH ₃	CH ₃	O	Cap ^[25]
细梗香草皂苷F Capilliposide F	Glc-(1→2)-Glc-(1→4)- Ara-	α-OAc, β-H	Glc-O-	CH ₃	CH ₃	O	Cap ^[25]
细梗香草皂苷G Capilliposide G	Xyl-(1→2)-Glc-(1→4)- [Glc-(1→2)]-Ara-	α-OAc, β-H	Glc-O-	CH ₃	CH ₃	O	Cap ^[26]
细梗香草皂苷H Capilliposide H	Rha-(1→2)-Glc-(1→4)- [Glc-(1→2)]-Ara-	α-OAc, β-H	Glc-O-	CH ₃	CH ₃	O	Cap ^[26]
细梗香草皂苷I Capilliposide I	Glc-(1→2)-Ara-	α-angeloyloxy, β-H	(6-acetoxy)- Glc-O-	CH ₃	CH ₃	O	Cap ^[27]
Cyclamiretin A-3-O- [Xyl-(1→2)-Glc-(1→2)- [Glc-(1→4)]-Ara]	Xyl-(1→2)-Glc-(1→2)- [Glc-(1→4)]-Ara-	α-OH, β-H	H	CH ₃	CHO	H	Mic ^[28]
黄连花皂苷 C Davuricoside C	Glc-(1→2)-Ara-	α-OH, β-H	H	CH ₃	CHO	H	Dav ^[29]
黄连花皂苷 D Davuricoside D	Glc-(1→2)-Glc A methyl ester-	α-OH, β-H	H	CH ₂ OH	CH ₃	H	Dav ^[30]
黄连花皂苷 EDavuricoside E	Glc-(1→2)-Glc A-	α-OH, β-H	H	CH ₂ OH	CH ₃	H	Dav ^[31]
Deglucocyclamin I	Xyl-(1→2)-Glc-(1→4)- [Glc-(1→2)]-Ara-	α-OH, β-H	H	CH ₃	CHO	H	Dav ^[29]
Lysikokianoside	Xyl-(1→2)-Glc-(1→4)- [Glc-(1→2)]-Ara-	α-OH, β-H	H	CH ₃	CH ₃	H	Can ^[32]
重楼排草皂苷 Paridiformoside	Rha-(1→2)-Glc-(1→2)- [Glc-(1→3)]-Glc-	α-OH, β-H	H	CH ₃	CHO	H	Par ^[33]
Primulanin A	Glc-(1→2)-[Glc-(1→4)]- Ara-	α-OH, β-H	H	CH ₃	CHO	H	Dav ^[29]
Primulanin	Xyl-(1→2)-Glc-(1→4)- Ara-	α-OH, β-H	H	CH ₃	CH ₂ OH	H	Dav ^[29]

Can、Cap、Con、Dav、Thy、Foe、Mic 和 Par 分别表示泽珍珠菜(*L. candida*)、细梗香草(*L. capillipes*)、聚花过路黄(*L. congestiflora*)、黄连花(*L. davurica*)、球尾花(*L. thyriflora*)、灵香草(*L. foenum-graecum*)、小果香草(*L. microcarpa*)和落地梅(重楼排草)(*L. paridiformis*)。Can、Cap、Con、Dav、Thy、Foe、Mic 和 Par represent *L. candida*, *L. capillipes*, *L. congestiflora*, *L. davurica*, *L. thyriflora*, *L. foenum-graecum*, *L. microcarpa*, *L. paridiformis*, respectively. 表 2 同。The same as in Table 2.

表 2 珍珠菜属植物中 II 型三萜皂苷
Table 2 Saponins (Type II) from the genus *Lysimachia*

化合物 Compound	取代基 Substituent									植物来源 Origin
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	
单条草苷 Candidoside	Xyl-(1→2)- Glc-(1→4)- [Glc-(1→2)]-Ara-	H	H	OH	CH ₂ OH	H	H	CH ₃	CH ₃	<i>Can</i> ^[32] <i>Cap</i> ^[24]
单条草苷甲 Candidoside A	Glc-	RibO	H	OH	CHO	H	H	CH ₃	CH ₃	<i>Can</i> ^[34]
细梗香草皂苷K Capilliposide K	Xyl-(1→2)- Glc-(1→4)- [Glc-(1→2)]-Ara-	H	H	OH	CH ₂ OH	GlcO	H	CH ₃	CH ₃	<i>Cap</i> ^[35]
Cyclamiretin D- 3-O-[Xyl-(1→2)- Glc-(1→4)- Glc-(1→4)-[Glc- (1→2)]-Ara]	Xyl-(1→2)- Glc-(1→4)- [Glc-(1→2)]-Ara-	H	H	OH	CH ₂ OH	H	H	CH ₃	CHO	<i>Con</i> ^[36]
黄连花皂苷H Davuricoside H	Glc-(1→2)- [Glc-(1→4)]-Ara-	H	H	OH	CH ₂ OH	H	H	CH ₃	COOH	<i>Dav</i> ^[37]
黄连花皂苷I Davuricoside I	Glc-(1→2)- Glc A-	H	H	OH	CH ₂ OH	H	H	CH ₂ OH	CH ₃	<i>Dav</i> ^[31]
黄连花皂苷J Davuricoside J	Glc-(1→2)- Glc A-	H	H	OH	CH ₂ OGlc	H	H	CH ₃	CH ₃	<i>Dav</i> ^[30]
黄连花皂苷K Davuricoside K	Glc-(1→2)- [Glc-(1→4)]-Ara-	H	H	OH	CH ₂ OH	H	H	CH ₃	COO-Glc	<i>Dav</i> ^[37]
黄连花皂苷L Davuricoside L	Glc-(1→2)- [Glc-(1→4)]-Ara-	H	H	OH	CH ₂ OH	H	H	CH ₃	CH ₂ O-Glc	<i>Dav</i> ^[38]
黄连花皂苷M Davuricoside M	Glc-(1→2)- [Glc-(1→4)]-Ara-	H	H	H	CH ₂ OH	H	H	CH ₃	COO- Glycerin- GlcA Na	<i>Dav</i> ^[29]
黄连花皂苷O Davuricoside O	Glc-(1→2)- Glc A-	H	H	OH	CH ₂ OH	H	H	CH ₃	CH ₂ O-Glc	<i>Dav</i> ^[38]
Foenumoside A	Rha-(1→2)- Glc-(1→2)- [Glc-(1→4)]-Ara-	H	H	OH	CH ₂ OH	angelate	angelate	CH ₃	CH ₃	<i>Foe</i> ^[39]
Foenumoside B	Rha-(1→2)- Glc-(1→2)- [Glc-(1→4)]-Ara-	H	H	OH	CH ₂ OAc	OH	angelate	CH ₃	CH ₃	<i>Foe</i> ^[39]
Foenumoside C	Rha-(1→2)- Glc-(1→2)- [Glc-(1→4)]-Ara-	H	H	OAc	CH ₂ OH	OH	angelate	CH ₃	CH ₃	<i>Foe</i> ^[39]
Foenumoside D	Rha-(1→2)- Glc-(1→2)- [Glc-(1→4)]-Ara-	H	H	OH	CH ₂ OH	angelate	H	CH ₃	CH ₃	<i>Foe</i> ^[39]
Foenumoside E	Rha-(1→2)- Glc-(1→2)- [Glc-(1→4)]-Ara-	H	H	OH	CH ₂ OGlc	angelate	angelate	CH ₃	CH ₃	<i>Foe</i> ^[39]
Helicterilic acid Saponin A	Ac- Glc-(1→2)- [Glc-(1→4)]-Ara-	H	benzoyloxy	H	COOH	H	H	CH ₃	CH ₃	<i>Dav</i> ^[40] <i>Thy</i> ^[41]
Saponin B	Glc-(1→2)- Glc-(1→4)- [Glc-(1→2)]-Ara-	H	H	OH	CHO	OH	H	CH ₃	CH ₃	<i>Thy</i> ^[42]

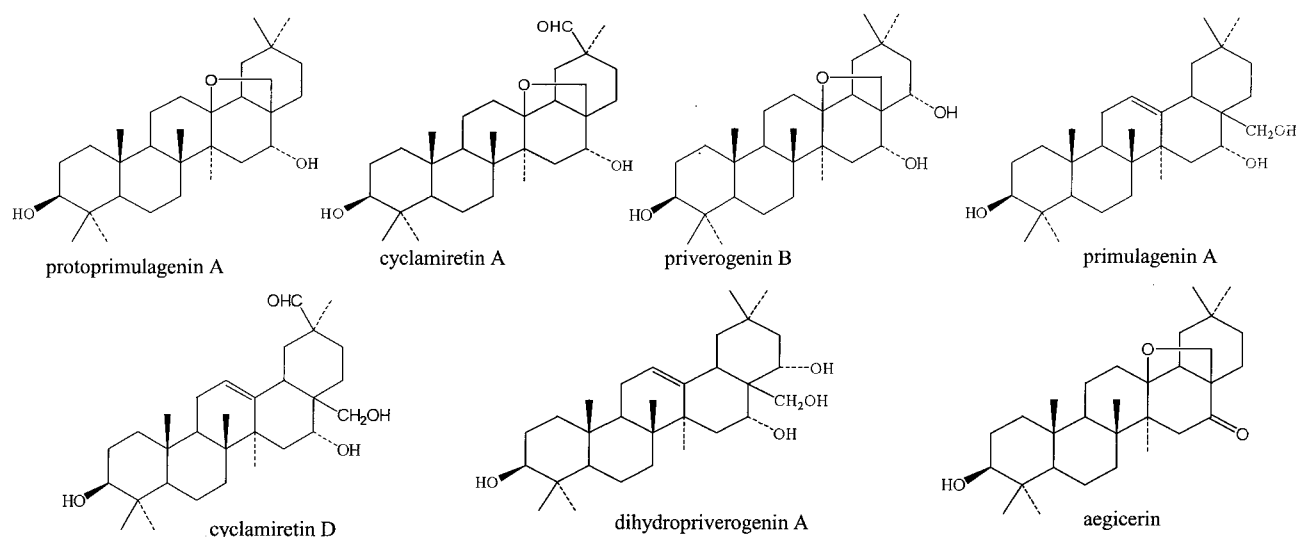


图 4 珍珠菜属植物中的三萜皂苷原苷元及次生苷元

Fig. 4 The genuine and derived saponols from the genus *Lysimachia*

究结果表明:priverogenin B、原报春花素 A 和 aegicerin、原报春花素 A 分别为滨海珍珠菜、矮桃和小茄中的原苷元;部分植物如日本报春(*Primula japonica* Gray)中,同时存在原报春花素 A 和 dihydropriverogenin A,其中后者为主要成分^[43]。除上述植物外,目前,还从泽珍珠菜(*L. candida*)中分离到含原报春花素 A 苷元的 lysikokianoside 和含 primulagenin A 苷元的单条草苷(candidoside)^[32],从黄连花(*L. davurica*)中分离到皂元为 primulagenin A 的黄连花皂苷 J^[30]。细梗香草(*L. capillipes*)中已分离到含 primulagenin A 苷元的单条草苷^[24],以及含 dihydropriverogenin A 的细梗香草皂苷 K^[35]。由此可见,珍珠菜属不同植物间,含有的 I 或 II 型皂苷含量也不同。

珍珠菜属植物三萜皂苷原苷元可通过二相酸水解或高碘酸钠氧化法(温和氧化水解)来获得。二相酸水解法是在酸水解反应液中加入有机相,如苯、甲苯等,反应过程中苷元生成后转入有机相,避免了与酸的进一步接触,从而获得原苷元^[44];高碘酸钠氧化法是将高碘酸钠(NaIO_4)液缓慢加入到冰浴的皂苷液中,在暗光、室温条件下搅拌反应 8 h,静置过夜,向反应液中加入正丁醇和水,减压除去反应液中用来溶解皂苷的甲醇,取正丁醇萃取相,向其中加入碘化钾(KI)液以分解未反应的 NaIO_4 ,产生的 I_2 用硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)液消除,接着减压除去 *n*-BuOH,得高碘酸钠氧化产物,在 N_2 保护下,将此

氧化产物在 3% KOH-EtOH 液中回流 1.5 h,稀释反应液,调整 pH 值到 3,用正丁醇萃取反应液,水洗正丁醇萃取相至中性,减压下除去正丁醇即获得含有原苷元的混合物,通过柱色谱分离获得原苷元^[43]。

2 游离的三萜类化合物

珍珠菜属植物中除含有多种三萜类皂苷外,还存在游离的三萜类化合物。与三萜皂苷只含有单一的齐墩果烷型苷元不同,游离的三萜结构类型较多样化,根据三萜骨架环的数目,可分为四环和五环三萜。目前,从本属分离到的四环三萜为星宿菜(*L. fortunei* Maxim)中的环阿尔廷酮(cycloartenone)^[45];五环三萜包括矮桃(*L. clethroides*)中的羽扇豆醇(lupeol)^[8]和黄连花(*L. davurica*)中的齐墩果酸(oleanolic acid)和 β -香树脂醇(β -amyrin)^[46](图 5)。

3 药理作用

三萜皂苷由于其表面活性作用,往往具有细胞毒和体外抗肿瘤作用,如 capilliposide B 和 D 对卵巢癌肿瘤株 A-2780 的半抑制浓度(IC_{50})分别为 0.1 和 0.2 $\mu\text{g ml}^{-1}$ ^[23-24];Foenumoside A、B、C 和 D 具有较强的细胞毒活性^[39]。除细胞毒外,部分皂苷具有酶抑制活性,如 foenumoside E 可抑制环氧化酶-1(COX-1)和 12-脂氧合酶(12-LOX)的活性^[39];Lysikokianoside 对白血病 HL-60 细胞中由 PMA 诱

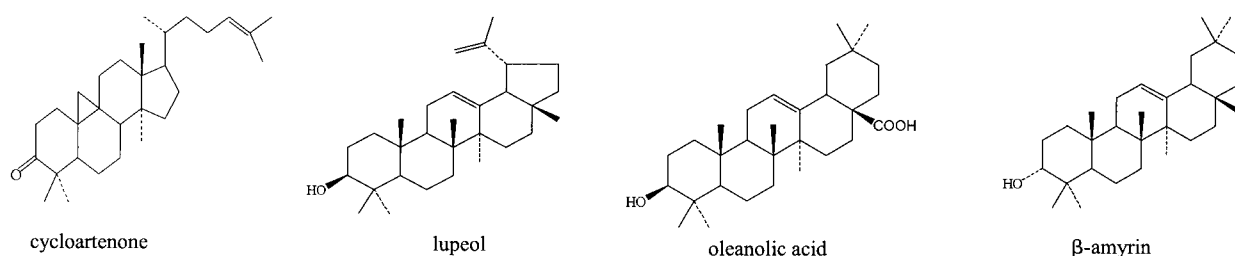


图 5 珍珠菜属植物中游离的三萜苷元

Fig. 5 Chemical structures of triterpenoids from the genus *Lysimachia*

导的磷脂酶 D 的 IC_{50} 值为 $3 \mu\text{mol/L}$, 对 fMLP 刺激的磷脂酶 D 的 IC_{50} 值为 $8 \mu\text{mol/L}$ ^[47]。此外, Foenumoside E 还能降低小鼠腹腔淋巴细胞产生白三烯 B_4 (LTB_4) 的水平^[39]; Lysikokianoside 有灭螺活性, 对蜗牛的致死浓度为 2 ppm ^[48]; 重楼排草皂苷具有兴奋子宫作用^[33]。

对游离三萜的活性研究表明: 羽扇豆醇具有抗肿瘤作用, 对肝癌细胞株 Bel-7402 的 IC_{50} 为 $26.0 \mu\text{mol/L}$ ^[49]; 在其 3 位葡萄糖基化后, 对肺癌细胞株 A-549、大肠癌细胞株 DLD-1 和黑素瘤细胞 B16-F1 的细胞毒性增强^[50]; Hata K 等研究表明羽扇豆醇对黑素瘤细胞 B16F2 的作用是使细胞静止, 而非细胞毒作用^[51]; 羽扇豆醇还是胰蛋白酶和胰凝乳蛋白酶竞争性抑制剂, 对两者的 K_i 值分别为 22 和 8 mmol/L ^[52]。齐墩果酸具有抑菌^[53]、抗病毒、消炎、免疫双向调节、抑制血小板凝集、降血脂、降糖、保肝和保护肾作用^[54]。Aegicerin 具有广谱抗分支杆菌活性^[55]。

4 结语

珍珠菜属除黄酮类化合物外, 还含有大量的齐墩果烷型三萜皂苷。由于本属植物在我国分布广泛, 资源丰富, 且大多为我国特有种, 为该类皂苷研究提供了便利。根据苷元结构特征及其相互转化关系, 在分离过程中可采取一定的实验方法以防止次级皂苷的生成, 另一方面, 也可根据植物中含有 13β , 28-环氧结构的皂苷, 预测该植物中可能含有的相应次级皂苷, 从而为研究提供参考。对本属植物中三萜皂苷的临床和药理研究报道并不多, 这是由于三萜皂苷大多具有溶血作用, 限制了其用于临床, 因此, 仍需要继续筛选具有抗肿瘤活性且对人体毒性较小的活性皂苷。除研究皂苷的抗肿瘤活性外, 还需要发掘其更多的生物活性, 如抗菌、抑酶活

性等。对珍珠菜属植物中原苷元及其糖衍生物, 和次级苷元及其糖衍生物进行化学和药理的系統研究, 将有可能获得用于疾病预防和控制的有效药物或其先导化合物; 同时, 也为本属植物的属内分类、本属与紫金牛科在化学亲缘关系的研究提供借鉴。

参考文献

- [1] Chen F H(陈封怀), Hu C M(胡启明). Flora Reipublicae Popularis Sinicae Vol. 59 (1) [M]. Beijing: Science Press, 1989:1-133. (in Chinese)
- [2] Hao G(郝刚), Hu C M(胡启明). Phylogenetic relationships in *Lysimachia* (Primulaceae): A cladistic analysis [J]. J Trop Subtrop Bot (热带亚热带植物学报), 2001, 9(2):93-100. (in Chinese)
- [3] Chinese Medicine Material Company (中国药材公司). Chinese Traditional Medicine Conspectus [M]. Beijing: Science Press, 1994: 911-918. (in Chinese)
- [4] Yunnan Medicinal Material Company (云南省药材公司). The Catalog of the Traditional Chinese Medicine Resources of Yunnan, China [M]. Beijing: Science Press, 1993:395-399. (in Chinese)
- [5] The Pharmacopoeia Commission of the People's Republic of China (国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China. Part 1 [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:152. (in Chinese)
- [6] Cui D B(崔东滨), Wang S Q(王淑琴), Yan M M(严铭铭). Isolation and structure identification of flavonol glycoside from *Lysimachia christinae* Hance [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2003, 38(3):196-198. (in Chinese)
- [7] Guo J(郭剑), Xu L Z(徐丽珍), Yang S L(杨世林). The constituents from *Lysimachia congestiflora* [J]. Nat Prod Res Devel (天然产物研究与开发), 1998, 10(4):12-14. (in Chinese)
- [8] Ren F Z(任风芝), Qie J K(鄒建坤), Qu H H(屈会化), et al. Studies on the chemical constituents of *Lysimachia clethroides* Duby [J]. Pharm J Chin People's Liber Army(解放军药学报), 2001, 17(4):178-180. (in Chinese)
- [9] Shen L D(沈联德), Yao F R(姚福润). Studies on the chemical constituents of *Lysimachia christinae* Hance [J]. Bull Chin Mater Med (中药通报), 1988, 13(11):31-34. (in Chinese)
- [10] Zhao S P(赵世萍), Lin P(林平), Xue Z(薛智). Studies on the

- chemical constituents of *Lysimachia christinae* Hance [J]. Chin Trad Herbal Drugs(中草药), 1988, 19(6):5. (in Chinese)
- [11] Zou H Y(邹海艳), Tu P F(屠鹏飞). Study on flavonoids from *Lysimachia clethroides* [J]. Chin J Nat Med (中国天然药物), 2004, 2(1):58–61. (in Chinese)
- [12] Guo J, Yu D L, Xu L Z. Flavonol glycosides from *Lysimachia congestiflora* [J]. Phytochemistry, 1998, 48(8):1445–1447.
- [13] Marr K L, Bohm B A, Cooke C, et al. Flavonoids of Hawaiian endemic *Lysimachia* in honour of Professor G. H. Neil Towers 75th birthday [J]. Phytochemistry, 1998, 49(2):553–557.
- [14] Yasukawa K, Sekine H, Takido M. Two flavonol glycosides from *Lysimachia fortunei* [J]. Phytochemistry, 1989, 28(8):2215–2216.
- [15] Yasukawa K, Takido M. A flavonol glycoside from *Lysimachia mauritiana* [J]. Phytochemistry, 1987, 26:1224–1226.
- [16] Yasukawa K, Takido M. Quercetin 3-rhamnosyl (1→2) galactoside from *Lysimachia vulgaris* var. *dawurica* [J]. Phytochemistry, 1988, 27(9):3017–3018.
- [17] Yasukawa K, Takido M. Flavonoid glycosides from *Lysimachia herba* and *Lysimachia christinae* var. *typical* [J]. Planta Med, 1993, 59:578.
- [18] Yasukawa K, Taira T, Takido M. Studies of the constituents of genus *Lysimachia*. 8. Flavonol glycosides from *Lysimachia thyrsoflora* [J]. Biochem Syst Ecol, 1997, 25(1):73–74.
- [19] Yasukawa K, Yoshida M, Yamanouchi S, et al. Flavonol glycosides from *Lysimachia barystachys* [J]. Biochem Syst Ecol, 1992, 20(7):707–708.
- [20] Xu R S(徐任生), Ye Y(叶阳), Zhao W M(赵维民), et al. Natural Products Chemistry [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2004: 418–420. (in Chinese)
- [21] Liu D L(刘岱琳), Zhang X M(张晓明), Wang N L(王乃利), et al. NMR spectroscopy features of triterpenoid saponins from *Ardisia* [J]. J Shenyang Pharm Univ (沈阳药科大学学报), 2004, 21(5): 394–400. (in Chinese)
- [22] Wang B(汪斌), Cui C B(崔承彬), Cai B(蔡兵), et al. Research progress in the studies on the triterpenoidal saponins from the genus *Maesa* [J]. Chin J Med Chem (中国药物化学杂志), 2005, 15(5):307–312. (in Chinese)
- [23] Tian J K, Xu L Z, Zou Z M, et al. Three novel triterpenoid saponins from *Lysimachia capillipes* and their cytotoxic activities [J]. Chem Pharm Bull, 2006, 54(4):567–569.
- [24] Tian J K, Xu L Z, Zou Z M, et al. New antitumor triterpene saponin from *Lysimachia capillipes* [J]. Chem Nat Comp, 2006, 42(3):328–331.
- [25] Tian J K, Zou Z M, Xu L Z, et al. Two new saponins from *Lysimachia capillipes* Hemsl [J]. J Integ Plant Biol, 2005, 47(10): 1271–1275.
- [26] Tian J K, Xu L Z, Zou Z M, et al. Two new triterpene saponins from *Lysimachia capillipes* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2006, 8(5): 439–444.
- [27] Tian J K(田景奎), Zou Z M(邹忠梅), Xu L Z(徐丽珍), et al. Two new triterpenoid saponins from *Lysimachia capillipes* Hemsl [J]. Acta Pharm Sin (药化学报), 2004, 39(9):722–725. (in Chinese)
- [28] Ding Z H(丁智慧), He Y P(和韵苹), Ding J K(丁靖坤). The chemical constituents of *Lysimachia microcarpa* [J]. Acta Bot Yunnan (云南植物研究), 1993, 15(2):201–204. (in Chinese)
- [29] Tian J K(田景奎), Xu L Z(徐丽珍), Zou Z M(邹忠梅), et al. Analysis of the saponins isolated from *Lysimachia dawurica* L. by HPLC-ELSD [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2004, 24 (6):577–580. (in Chinese)
- [30] Tian J K(田景奎), Zou Z M(邹忠梅), Xu L Z(徐丽珍), et al. Two new triterpenoid saponins from *Lysimachia dawurica* [J]. Acta Pharm Sin (药化学报), 2004, 39(3):194–197. (in Chinese)
- [31] Tian J K, Zou Z M, Xu L Z, Yang S L, et al. New cytotoxic saponins from *Lysimachia dawurica* Ledeb [J]. J Integ Plant Biol, 2006, 48(2):232–235.
- [32] Zhang X R(张晓璐), Peng S L(彭树林), Xiao S C(肖顺昌), et al. Saponins from *Lysimachia candida* [J]. Acta Bot Sin (植物学报), 1999, 41(5):534–536. (in Chinese)
- [33] Han D X(韩定献), Han J W(韩建伟), Qiao M(乔明), et al. Studies on the paridiformoside [J]. Acta Pharm Sin (药化学报), 1987, 22(10):746–749. (in Chinese)
- [34] Zhang X R(张晓璐), Peng S L(彭树林), Wang M Q(王明奎), et al. A new triterpenoid saponin from *Lysimachia candida* [J]. Chin Trad Herbal Drugs(中草药), 2002, 33(6):481–483. (in Chinese)
- [35] Liang B, Zhang L, Tian J K, et al. Isolation and characterization of two new saponins from *Lysimachia capillipes* [J]. Carbohydr Res, 2006, 341(14):2444–2448.
- [36] Zhang X R(张晓璐), Peng S L(彭树林), Wang M Q(王明奎), et al. Studies on the constituents of *Lysimachia congestiflora* [J]. Acta Pharm Sin (药化学报), 1999, 34(11):835–838. (in Chinese)
- [37] Tian J K, Zou Z M, Xu L Z, et al. Isolation and characterization of two new compounds from *Lysimachia dawurica* [J]. Chem Res Chin Univ, 2005, 21(5):549–551.
- [38] Tian J K, Zou Z M, Xu L Z, et al. Two new triterpene saponins from *Lysimachia dawurica* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2005, 7(4): 601–606.
- [39] Shen Y H, Weng Z Y, Zhao Q S, et al. Five new triterpene glycosides from *Lysimachia foenum-graecum* and evaluation of their effect on the arachidonic acid metabolizing enzyme [J]. Planta Med, 2005, 71(8):770–775.
- [40] Tian J K(田景奎), Zou Z M(邹忠梅), Xu L Z(徐丽珍), et al. Studies on chemical constituents of *Lysimachia dawurica* [J]. Chin Pharm J(中国药学杂志), 2003, 38(11):836–838. (in Chinese)
- [41] Karpova V I, Kint'ya P K, Chirva V Y. The structure of saponin A from *Naumburgia thyrsoflora* [J]. Khim Prir Soedin, 1975, 11 (3):364–366.
- [42] Kint'ya P K, Karpova V I, Chirva V Y. A saponin from *Naumburgia thyrsoflora* [J]. Khim Prir Soedin, 1975, 11(4):520–521.
- [43] Kitagawa I, Matsuda A, Yosioka I. Saponin and sapogenol. VII.

- Sapogenol constituents of five primulaceous plants [J]. Chem Pharm Bull, 1972, 20(10):2226-2234.
- [44] Xu R S(徐任生), Ye Y(叶阳), Zhao W M(赵维民), et al. Natural Products Chemistry [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2004: 413-414. (in Chinese)
- [45] Huang X A(黄新安), Cai J Z(蔡佳仲), Hu Y J(胡英杰), et al. Phytochemical investigation on the plant of *Lysimachia fortunei* [J]. Chin J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2007, 32(7):19-21. (in Chinese)
- [46] Tian J K(田景奎), Zou Z M(邹忠梅), Liu A(刘安), et al. Studies on chemical constituents in herba of *Lysimachia davurica* [J]. Chin J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2002, 27(4):283-284. (in Chinese)
- [47] Hegde V R, Silver J, Patel M G, et al. Phospholipase D inhibitors from a myrsine species [J]. J Nat Prod, 1995, 58(10):1492-1497.
- [48] Kohda H, Takeda O, Tanaka S. Molluscicidal triterpenoidal saponin from *Lysimachia sikoliana* [J]. Chem Pharm Bull, 1989, 37(12):3304-3305.
- [49] Liu G A(刘国安), Ding L(丁兰), Yang H(杨红), et al. Studies on the chemical constituents and their cytotoxicity of *Eremosparton songoricum* (Litv) Vass [J]. J Northwest Norm Univ (Nat Sci)(西
北师范大学学报:自然科学版), 2006, 42(1):65-68. (in Chinese)
- [50] Gauthier C, Legault J, Lebrun M, et al. Glycosidation of lupane-type triterpenoids as potent in vitro cytotoxic agents [J]. Bioorg Med Chem, 2006, 14(19):6713-6725.
- [51] Hata K, Ishikawa K, Hori K, et al. Differentiation-inducing activity of lupeol, a lupane-type triterpene from Chinese dandelion root (Hokouei-kon), on a mouse melanoma cell line [J]. Biol Pharm Bull, 2000, 23(8):962-967.
- [52] Rajic A, Kweifio-Okai G, Macrides T, et al. Inhibition of serine proteases by anti-inflammatory triterpenoids [J]. Planta Med, 2000, 66(3):206-210.
- [53] Woldemichael G M, Singh M P, Maiese W M, et al. Constituents of antibacterial extract of *Caesalpinia paraguariensis* Burk [J]. Z Naturforsch C, 2003, 58c:70-75.
- [54] Wang D R(王德仁). New progress on oleanolic acid research [J]. Tianjin Pharm (天津药学), 2003, 15(3):56-58. (in Chinese)
- [55] Rojas R, Caviedes L, Aponte J C, et al. Aegicerin, the first oleanane triterpene with wide-ranging antimycobacterial activity, isolated from *Clavija procera* [J]. J Nat Prod, 2006, 69(5):845-846.