

# 拟巫山淫羊藿的megastigmane糖苷和苯丙醇类成分

遆慧慧<sup>1,2</sup>, 徐良雄<sup>2</sup>, 陈志辉<sup>3</sup>, 许铮弟<sup>3</sup>, 魏孝义<sup>2\*</sup>

(1. 广东省农科院蚕业与农产品加工研究所, 广州 510610; 2. 中国科学院华南植物园, 广州 510650; 3. 广州万正药业有限公司, 广州 510663)

**摘要:** 为了解拟巫山淫羊藿(*Epimedium pseudowushanense* B. L. Guo)的化学成分, 其从地上部分水提物中分离得到2个megastigmane糖苷和4个苯丙醇类化合物。通过波谱分析, 分别鉴定为淫羊藿次苷B6(1)、megastigman-5-ene-3,9-diol 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→6)- $\beta$ -D-glucopyranoside(2)、丁香酚芸香糖苷(3)、2-羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮(4)、2,3-二羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮(5)、2,3-二羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙酮(6)、二氢松柏基醇 $\gamma$ -O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷(7)。其中化合物2和7为新化合物, 所有化合物均为首次从拟巫山淫羊藿中分离得到。

**关键词:** 拟巫山淫羊藿; megastigmane 糖苷; 苯丙醇类

doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2015.01.014

## Megastigmane Sesquiterpenes and Phenylpropanols from *Epimedium pseudowushanense*

TI Hui-hui<sup>1,2</sup>, XU Liang-xiong<sup>2</sup>, CHEN Zhi-hui<sup>3</sup>, XU Zheng-di<sup>3</sup>, WEI Xiao-yi<sup>2\*</sup>

(1. Sericultural and Agri-Food Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510610, China; 2. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. Guangzhou ImVin Pharmaceutical Co., Ltd, Guangzhou 510663, China)

**Abstract:** In order to understand the chemical constituents of *Epimedium pseudowushanense* B. L. Guo, seven compounds, including two megastigmane glycosides and four phenylpropanols were isolated from water extracts of the aerial part of *E. pseudowushanense*. On the basis of the spectral data, they were identified as icariside B6 (1), megastigman-5-ene-3,9-diol 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (2), eugenol rutinoside (3), 2-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone (4), 2,3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-1-propanone (5), 2,3-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-propanone (6), dihydroconiferyl alcohol  $\gamma$ -O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (7). Among them, compounds 2 and 7 were new. All compounds were obtained from this plant for the first time.

**Key words:** *Epimedium pseudowushanense*; Megastigmane glycosides; Phenylpropanols

中药淫羊藿是小檗科淫羊藿属(*Epimedium* Linn.)植物的干燥地上部分, 具有补肾阳、强筋骨、祛风湿的作用。淫羊藿种类繁多, 2010年版《中国药典》收载了淫羊藿(*E. brevicornu* Maxim.)、箭叶淫羊藿[*E. sagittatum* (Sieb. Et Zucc.) Maxim.]、巫山淫羊藿(*E. wushanense* T. S. Ying)、柔毛淫羊藿

(*E. pubescens* Maxim)和朝鲜淫羊藿(*E. koreana* Nakai)等5种植物为正品淫羊藿药用<sup>[1]</sup>。拟巫山淫羊藿(*E. pseudowushanense* B. L. Guo)产于贵州黔东南州和广西北部, 原被定为巫山淫羊藿, 但其花的结构与巫山淫羊藿明显不同<sup>[3]</sup>。研究表明拟巫山淫羊藿除具有巫山淫羊藿等正品淫羊藿的主要药理

收稿日期: 2014-03-03

接受日期: 2014-05-06

基金项目: 广东省中国科学院全面战略合作项目(2010B090300026)资助

作者简介: 遆慧慧, 博士。E-mail: tihuihui@scbg.ac.cn

\*通信作者 Corresponding author. E-mail: weixiaoyi@scbg.ac.cn

活性外,还有抗过敏、抗炎、抑菌、增强应激能力和免疫调节等药理活性<sup>[2]</sup>。在化学成分方面,对巫山淫羊藿报道较多<sup>[4~7]</sup>,而未见对拟巫山淫羊藿的研究报道。为揭示拟巫山淫羊藿药理活性的化学物质基础,我们对其地上部分的化学成分进行了研究。本文报道其中的 megastigmane 糖苷和苯丙醇类成分。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

拟巫山淫羊藿(*Epimedium pseudowushanense* B. L. Guo)地上部分产于贵州黔东南,由广州万正药业有限公司提供并完成提取。

### 1.2 仪器

核磁共振谱用 Bruker DRX-400 型超导核磁共振仪,以四甲基硅烷(TMS)为内标测定; ESIMS 用 API 2000 LC/MS/MS (美国 Applied Biosystems 公司生产),甲醇为溶剂,直接进样测定。

### 1.3 提取和分离

拟巫山淫羊藿 220 kg 加水煎煮后,滤液浓缩至相对密度为 1.16~1.24 (50℃) 的清膏,加入乙醇至含醇量为 70%,搅拌,静置过夜,滤液浓缩至相对密度为 1.06~1.14 (50℃),上聚酰胺柱,用水洗脱,得水洗脱物 4.0 kg。将该水洗脱物以纯净水溶解稀释后,用等体积乙酸乙酯和正丁醇分别萃取 3 次,合并有机相减压浓缩得到乙酸乙酯可溶部分(361.0 g)和正丁醇可溶部分(901.0 g)。

乙酸乙酯可溶部分经硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(100:0~60:40)梯度洗脱,各馏分经 TLC 检查,合并主点相似流分得到 10 个组分 E1~E10。其中 E2 (10.5 g)再经正相硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(100:0~98:2)梯度洗脱,得到组分 E2-1~E2-6。E2-3

以甲醇为溶剂重结晶,得到淡黄色块状结晶化合物 **4** (9 mg); E4 (70.0 g)经正相硅胶柱层析,以石油醚-丙酮(95:5~50:50)梯度洗脱,合并主点相似流分得到组分 E4-1~E4-10。其中 E4-8 (2.0 g)经反相硅胶柱层析(10% 甲醇)纯化得到化合物 **6** (25 mg); E4-11 浓缩时析出白色沉淀,得到化合物 **5** (15 mg)。E6 (70.0 g)经正相硅胶柱层析,以氯仿-丙酮(90:10~60:40)梯度洗脱,合并主点相似流分得到组分 E6-1~E6-9。其中 E6-7 经反相硅胶柱层析,以甲醇-水(10%~70%)进行梯度洗脱,所得主点部分合并后再分别以 HPLC (35% 甲醇)纯化,制备后经凝胶柱层析得到化合物 **7** (29 mg)。E6-8 经反相硅胶柱层析,以甲醇-水(20%~60%)梯度洗脱,所得主点部分合并后再分别以 HPLC (40% 甲醇)纯化,得到化合物 **1** (15 mg)。E7 (66.0 g)经正相硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(90:10~60:40)梯度洗脱,得到组分 E7-1~E7-9。其中 E7-4 以 HPLC (45% 甲醇)纯化得到化合物 **3** (20 mg)。

正丁醇可溶部分经硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(100:0~60:40)梯度洗脱,合并主点相似流分得到组分 B1~B12。其中 B6 (5.12 g)经反相硅胶柱层析,以甲醇-水(20%~70%)梯度洗脱,所得主点部分再先后以 HPLC (38% 甲醇)和凝胶柱层析纯化,得到化合物 **2** (26 mg)。

### 1.4 结构鉴定

**化合物 1** 白色粉末;分子式为 C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub>; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -65.3° (c 0.25, MeOH); ESIMS *m/z*: 407 [M + Cl]<sup>-</sup>, 779 [2M + Cl]<sup>-</sup>, 395 [M + Na]<sup>+</sup>, 411 [M + K]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 4.24 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, Glc-1), 3.61 (1H, d, *J* = 11.1 Hz, H-3), 2.02 (3H, s, H-10), 1.48 (3H, s, H-13), 0.91 (6H, s, H-11, 12); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 208.9 (C-9), 136.4 (C-6), 124.7 (C-5), 100.9 (Glc-1), 77.0 (Glc-5), 76.8 (Glc-3), 73.8 (Glc-2), 70.9 (C-3), 70.4 (Glc-4), 61.5

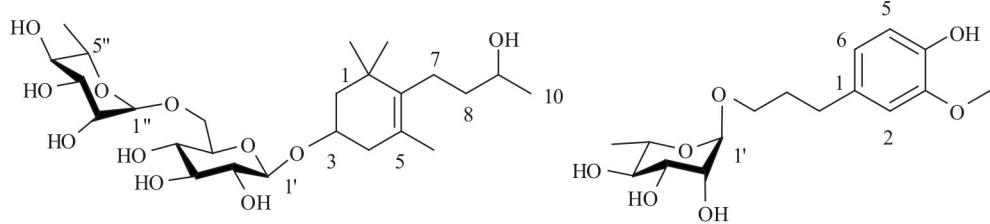


图 1 新化合物 **2** 和 **7** 的结构式

Fig. 1 Structures of new compounds **2** and **7**

(Glc-6), 46.2 (C-2), 43.9 (C-8), 38.8 (C-1), 37.6 (C-4), 29.9 (C-10), 29.7 (C-12), 28.4 (C-11), 21.8 (C-7), 19.8 (C-13)。上述数据与文献[8]报道一致, 故鉴定化合物**1**为淫羊藿次苷B6。

**化合物2** 白色粉末; 分子式为 $C_{25}H_{44}O_{11}$ ;  $[\alpha]_D^{20}-40.0^\circ$  (*c* 0.25, MeOH); ESIMS *m/z*: 519 [ $M-H^-$ ], 555 [ $M+Cl^-$ ], 543 [ $M+Na^+$ ];  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  4.56 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, Rha-1), 4.24 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, Glc-1), 3.81 (1H, d, *J* = 11.3 Hz, H-3), 2.22 (1H, dd, *J* = 16.4, 4.9 Hz, H-4), 2.05 (2H, m, H-7), 1.91 (1H, dd, *J* = 16.4, 11.3 Hz, H-4), 1.74 (1H, m, H-2), 1.57 (3H, s, H-13), 1.33 (1H, m, H-2), 1.12 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, Rha-6), 1.05 (3H, s, H-10), 0.98 (3H, s, H-12), 0.96 (3H, s, H-11);  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  137.1 (C-6), 123.2 (C-5), 101.5 (Glc-1), 100.6 (Rha-1), 76.7 (Glc-5), 75.0 (Glc-3), 73.4 (Glc-2), 72.0 (Rha-4), 71.5 (C-3), 70.7 (Rha-2), 70.5 (Rha-3), 70.2 (Glc-4), 68.2 (Rha-5), 66.9 (Glc-6), 66.3 (C-9), 46.2 (C-2), 39.7 (C-1), 38.7 (C-4), 37.2 (C-8), 29.5 (C-12), 28.1 (C-11), 24.1 (C-7), 23.4 (C-10), 19.4 (C-13), 17.9 (Rha-6)。

$^1H$  NMR 显示4个甲基信号[ $\delta$  1.57 (s, 3H, H-13)、1.05 (s, 3H, H-10)、0.98 (s, 3H, H-12)、0.96 (s, 3H, H-11)]和1个葡萄糖的端基氢信号[ $\delta$  4.24 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, Glc-1)]。 $^{13}C$  NMR 和DEPT谱也显示1个葡萄糖基信号  $\delta$  101.5 (Glc-1)、76.7 (Glc-5)、75.0 (Glc-3)、73.4 (Glc-2)、70.2 (Glc-4)、66.9 (Glc-6), 这些数据与 megastigman-5-ene-3,9-diol 3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside<sup>[9-10]</sup>相似。结合HSQC谱, 确定  $\delta$  71.5 (C-3)和66.3 (C-9)为连氧亚甲基碳,  $\delta$  29.5 (C-12)、28.1 (C-11)、23.4 (C-10)和19.4 (C-13)为甲基,  $\delta$  46.2 (C-2)、38.7 (C-4)、24.1 (C-7)和37.2 (C-8)为亚甲基,  $\delta$  137.1 (C-6)、123.2 (C-5)、39.7 (C-1)为季碳。从HMBC中可以清楚观察到  $\delta$  4.24 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, Glc-1)与  $\delta$  71.5 (C-3)的相关信号, 确定葡萄糖是连接在C-3位;  $\delta$  3.81 (1H, d, *J* = 11.3 Hz, H-3)与C-5、 $\delta$  0.98 (3H, s, H-12)和0.96 (3H, s, H-11)与C-6的相关信号表明烯键在5、6位。除此之外,  $^1H$  和  $^{13}C$  NMR 中还显示1个鼠李糖基信号[ $\delta_H$  4.56 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, Rha-1), 1.12 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, Rha-6)]和[ $\delta_C$  100.6 (Rha-1), 72.0 (Rha-4), 70.7 (Rha-2), 70.5 (Rha-3), 68.2 (Rha-5), 17.9 (Rha-6)], 葡萄糖基的6位碳向低场移动[ $\delta_C$  66.9 (Glc-6)], 并且从HMBC中可以观察到[ $\delta$  4.56 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, Rha-1)]与葡萄糖基的6

位碳有相关, 以上数据和信号证明了鼠李糖连接在葡萄糖的6位。结合其ESIMS并综合以上信息, 鉴定化合物**2**为 megastigman-5-ene-3,9-diol-3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→6)- $\beta$ -D-glucopyranoside(图1), 为一新的megastigmane糖苷化合物, 但其C-3和C-9的构型尚未确定。

**化合物3** 白色粉末; 分子式为 $C_{22}H_{32}O_{11}$ ;  $[\alpha]_D^{20}-43.8^\circ$  (*c* 0.25, Pyridine); ESI-MS *m/z*: 471 [ $M-H^-$ ], 507 [ $M+Cl^-$ ], 495 [ $M+Na^+$ ], 511 [ $M+K^+$ ];  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  6.96 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-1), 6.67 (1H, dd, *J* = 8.3, 1.8 Hz, H-5), 5.93 (1H, ddt, *J* = 16.8, 10.0, 6.7 Hz, H-8), 5.07 (1H, m, H-9a), 5.00 (1H, m, H-9b), 4.76 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, Glc-1), 4.52 (1H, s, Rha-1), 3.81 (2H, d, H-7), 3.72 (OMe);  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  149.0 (C-2), 144.9 (C-1), 138.0 (C-8), 133.8 (C-4), 120.5 (C-5), 116.1 (C-6), 115.7 (C-9), 113.1 (C-3), 100.8 (Glc-1), 100.7 (Rha-1), 76.9 (Glc-5), 75.6 (Glc-3), 73.3 (Glc-2), 72.1 (Glc-4), 70.8 (Rha-4), 70.5 (Rha-2), 70.0 (Rha-3), 68.5 (Rha-5), 66.6 (Glc-6), 55.8 (OMe), 39.2 (C-7), 18.0 (Rha-6)。上述数据与文献[11]报道一致, 故鉴定化合物**3**为丁香酚芸香糖苷。

**化合物4** 白色粉末; 分子式为 $C_{11}H_{14}O_5$ ;  $[\alpha]_D^{20}0^\circ$  (*c* 0.25, CHCl<sub>3</sub>); ESIMS *m/z*: 225 [ $M-H^-$ ], 451 [2M-H]<sup>-</sup>, 249 [ $M+Na^+$ ], 265 [ $M+K^+$ ], 475 [2M+Na]<sup>+</sup>;  $^1H$  NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  7.28 (2H, s, H-2, 6), 5.10 (1H, m, H-8), 3.82 (OMe), 1.27 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-9);  $^{13}C$  NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  200.0 (C-7), 147.6 (C-3, 5), 141.3 (C-4), 124.7 (C-1), 106.6 (C-2, 6), 21.3 (C-9), 68.1 (C-8), 56.2 (OMe)。对比文献[12], 鉴定化合物**4**为2-羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮。

**化合物5** 白色粉末; 分子式为 $C_{11}H_{14}O_6$ ;  $[\alpha]_D^{20}0^\circ$  (*c* 0.25, CHCl<sub>3</sub>); ESIMS *m/z*: 241 [ $M-H^-$ ], 277 [ $M+Cl^-$ ], 243 [ $M+H^+$ ], 265 [ $M+Na^+$ ], ESIMS-MS *m/z*: 241 [ $M-H^-$ ];  $^1H$  NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  7.28 (2H, s, H-2, 6), 5.00 (1H, dd, *J* = 4.8, 5.0 Hz, H-8), 3.69 (1H, dd, *J* = 11.3, 5.0 Hz, H-9a), 3.60 (1H, dd, *J* = 11.3, 4.8 Hz, H-9b), 3.82 (3H, s, OMe);  $^{13}C$  NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  198.4 (C-7), 147.5 (C-3, 5), 141.1 (C-4), 125.4 (C-1), 106.6 (C-2, 6), 73.8 (C-8), 64.4 (C-9), 56.1 (-OMe), 56.1 (-OMe)。上述数据与文献[13]报道一致, 故鉴定化合物**5**为2,3-二羟

基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮。

**化合物6** 白色粉末;分子式为C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>;[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 0°(c 0.25, CHCl<sub>3</sub>);ESIMS m/z: 211 [M - H]<sup>-</sup>, 247 [M + Cl]<sup>-</sup>, 235 [M + Na]<sup>+</sup>, 251 [M + K]<sup>+</sup>, 447 [2M + Na]<sup>+</sup>, ESIMS-MS m/z: 211 [M - H]<sup>-</sup>;<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7.54 (1H, dd, J = 8.3, 1.9 Hz, H-6), 7.46 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 6.84 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5), 4.94 (1H, t, J = 4.7 Hz, H-8), 3.80 (3H, s, -OMe), 3.67 (1H, dd, J = 11.2, 4.4 Hz, H-9a), 3.57 (1H, dd, J = 11.2, 5.1 Hz, H-9b)。上述数据与文献[14]报道一致,故鉴定化合物6为2,3-二羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙酮。

**化合物7** 白色油状固体;分子式为C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>;[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -112.5°(c 0.50, MeOH);ESIMS m/z: 327 [M - H]<sup>-</sup>, 363 [M + Cl]<sup>-</sup>, 655 [2M - H]<sup>-</sup>, 691 [2M + Cl]<sup>-</sup>, 351 [M + Na]<sup>+</sup>;<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 6.72 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.65 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-5), 6.55 (1H, dd, J = 8.0, 1.8 Hz, H-6), 4.51 (1H, d, J = 1.2 Hz, Rha-1), 3.72 (3H, s, OMe), 2.50 (2H, m, H-7), 1.75 (2H, m, H-8), 1.10 (1H, d, J = 6.2 Hz, Rha-6);<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 147.4 (C-3), 144.5 (C-4), 132.4 (C-1), 120.3 (C-6), 115.3 (C-5), 112.5 (C-2), 100.1 (Rha-1), 72.0 (Rha-4), 70.8 (Rha-2), 70.6 (Rha-3), 68.5 (Rha-5), 65.8 (C-9'), 55.5 (OMe), 31.4 (C-7), 31.1 (C-8), 17.9 (Rha-6)。综合以上数据及推断,并与文献[15]进行比对,与之前报道的化合物二氢松柏基醇γ-O-葡萄糖苷极为相似,唯有糖的种类存在差异,所以鉴定化合物7为二氢松柏基醇γ-O-α-L-鼠李糖苷(图1),为一新的苯丙醇糖苷化合物。

## 2 结果和讨论

从拟巫山淫羊藿地上部分的水提物中分离、鉴定了7个化合物:淫羊藿次苷B6(1),megastigmane-3,9-diol 3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside(2),丁香酚芸香糖苷(3),2-羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮(4),2,3-二羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮(5),2,3-二羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙酮(6),二氢松柏基醇γ-O-α-L-鼠李糖苷(7),包括2个megastigmane糖苷(化合物1,2),其中化合物2和7为新化合物,所有化合物均为首次从拟巫山淫羊藿中分离得到。以上成分是否与拟巫山淫羊藿的药理作用有关值得进一步探讨。

## 参考文献

- [1] Chinese Pharmacopoeia Commission. Chinese Pharmacopoeia, Vol. 1 [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 1-306.
- [2] 中国药典委员会. 中华人民共和国药典, 第1卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 1-306.
- [3] Sun C H, Zhang Y X, Song B, et al. Effect of Chuankezhi on murine peritoneal macrophages *in vitro* [J]. *J Jinan Univ (Nat Sci Med)*, 2010, 31(6): 572-576.
- [4] 孙成宏, 张亚兴, 宋兵, 等. 中药喘可治注射液对小鼠腹腔巨噬细胞的影响 [J]. 暨南大学学报: 自然科学与医学版, 2010, 31(6): 572-576.
- [5] Guo B L, He S Z, Zhong G X, et al. Two new species of *Epimedium* (Berberidaceae) from China [J]. *Acta Phytotaxon Sin*, 2007, 45 (6): 813-821.
- [6] 郭宝林, 何顺志, 钟国跃, 等. 中国淫羊藿属(小檗科)二新种 [J]. 植物分类学报, 2007, 45(6): 813-821.
- [7] Liang H R, Yan W M, Li J S, et al. Constituents of *Epimedium wushanense* [J]. *Acta Pharm Sin*, 1988, 23(1): 34-37.
- [8] 梁海锐, 同文珍, 李家实, 等. 巫山淫羊藿的化学研究 [J]. 药学学报, 1988, 23(1): 34-37.
- [9] Li Y S, Liu Y L. Flavonol glycosides from *Epimedium wushanense* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 29(10): 3311-3314.
- [10] Li W K, Guo B L, Lü M J, et al. Chemical constituents from *Epimedium wushanense* (II) [J]. *NW Pharm J*, 1997, 12(1): 10-12.
- [11] 李文魁, 郭宝林, 吕木坚, 等. 万山淫羊藿的化学成分(II) [J]. 西北药学杂志, 1997, 12(1): 10-12.
- [12] Li H F, Guan X Y, Yang W Z, et al. Antioxidant flavonoids from *Epimedium wushanense* [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(1): 44-48.
- [13] Miyase T, Ueno A, Takizawa N, et al. Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* Morr. var. *thunbergianum* (MIQ.) Nakai. III [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(7): 2475-2484.
- [14] Otsuka H. Linarionosides A-C and acyclic monoterpene diglucosides from *Linaria japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(2): 461-465.
- [15] Nakanishi T, Iida N, Inatomi Y, et al. A monoterpene glucoside and three megastigmane glycosides from *Juniperus communis* var. *depressa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(7): 783-787.
- [16] Zhao W M, Qin G W, Xu R S. Constituents from the roots of *Acanthopanax setchuenensis* [J]. *Fitoterapia*, 1999, 70(5): 529-531.
- [17] Nakatsubo F, Tanahashi M, Higuchi T. Acidolysis of bamboo lignin II: Isolation and identification of acidolysis products [J]. *Wood Res*, 1972, 53(8): 9-18.
- [18] Lee T H, Kuo Y C, Wang G J, et al. Five new phenolics from the roots of *Ficus beecheyana* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(10): 1497-1500.
- [19] Jones L, Bartholomew B, Bartholomew B, et al. Constituents of *Cassia laevigata* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71(5): 580-583.
- [20] Manners G D, Penn D D, Jurd L, et al. Chemistry of toxic range plants: Water-soluble lignols of Ponderosa pine needles [J]. *J Agric Food Chem*, 1982, 30(2): 401-404.