

毛果鱼藤化学成分及生物活性研究

蓝俊杰^{1,2}, 张华³, 娄华勇², 吴红果², 潘卫东^{2*}

(1. 贵州大学药学院, 贵阳 550002; 2. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵阳 550002; 3. 国药一心制药有限公司, 长春 130012)

摘要: 为了解毛果鱼藤(*Derris eriocarpa* How)藤茎和根中的生物活性成分, 采用柱色谱技术, 从其乙酸乙酯萃取部位分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为: 高丽槐素 (1)、美迪紫檀素 (2)、大黄素 (3)、松脂醇 (4)、(6*R*,9*R*)9-hydroxy-4-megastigmen-3-one (5)、2-methoxygliricidol (6)。这些化合物均为首次从该植物中分离得到。体外抑菌、细胞毒抑制活性测试结果表明, 化合物 1、2 对部分肿瘤细胞株及结核分枝杆菌(H₃₇Rv)有明显抑制活性。

关键词: 毛果鱼藤; 化学成分; 结构; 筛选

doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2016.04.016

Chemical Constituents and Bioactivities from *Derris eriocarpa* How

LAN Jun-jie^{1,2}, ZHANG Hua³, LOU Hua-yong², WU Hong-guo², PAN Wei-dong^{2*}

(1. College of Pharmacy Guizhou University, Guiyang 550002, China; 2. Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China; 3. Sinopharm A-Think Pharmaceuticals Co., Ltd., Changchun 130012, China)

Abstract: In order to understand the bioactivity constituents from *Derris eriocarpa* How, six compounds were isolated from ethyl acetate fraction of ethanol extract of its stems and roots by using chromatographic techniques. On the basis of spectral data, their structures were identified as (-)-maackiain (1), medicarpin (2), emodin (3), (-)-pinoresinol (4), (6*R*,9*R*)9-hydroxy-4-megastigmen-3-one (5), 2-methoxygliricidol (6). All these compounds were isolated from this species for the first time. Furthermore, compounds 1 and 2 exhibited significantly inhibitory activities *in vitro* against some of tumor cell lines and mycobacterium tuberculosis (H₃₇Rv).

Key words: *Derris eriocarpa*; Chemical constituent; Structure; Screen

毛果鱼藤 (*Derris eriocarpa* How) 为豆科 (Leguminosae) 鱼藤属灌木, 主要分布于热带亚热带地区, 国内主要集中分布于广西和云南等地。鱼藤属植物具有广泛的杀虫作用, 是因为含有鱼藤酮类活性成分^[1-3]。毛果鱼藤在民间用于治疗肾炎、膀胱炎、尿道炎、咳嗽等。有报道鱼藤属植物具有抗肿瘤^[4-5]、抗氧化^[6-7]、抗结核、镇痛^[8-9]等功效, 其化学成分主要以鱼藤酮、黄酮、异黄酮为主, 还有萜类、单苯环类和脂肪族类化合物^[10-11]。目前对鱼藤属化学成分的研究报道主要集中在鱼藤 (*D.*

trifoliata)、毛鱼藤 (*D. elliptica*)、毛果鱼藤等少数植物上。为了阐明药效基础, 期望得到有一定活性的先导化合物, 我们采用活性追踪的方法, 借助现代分离手段和波谱技术对毛果鱼藤的化学活性成分进行较为系统的研究。毛果鱼藤不同极性提取物的活性试验结果表明, 其乙酸乙酯萃取部位具有体外抑菌和肿瘤细胞活性抑制等作用。因此, 本文主要对该部位进行深入研究, 从中分离鉴定出 6 个化合物 (图 1), 并对其体外抑菌和体外肿瘤细胞抑制等生物活性测试。

收稿日期: 2015-11-09 接受日期: 2016-01-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(81160390); 贵州省科技创新人才团队项目([2015]4026); 贵州省科技联合基金项目([2015]7400)资助

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 81160390), the Project of Science and Technology Innovation Talents Team in Guizhou (Grant No. [2015]4026), and the Joint Fund of Science and Technology in Guizhou (Grant No. [2015]7400).

作者简介: 蓝俊杰(1989~), 男, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学及药物化学方面研究。E-mail: lanjunjie2007@163.com

* 通信作者 Corresponding author. E-mail: wdpan@163.com

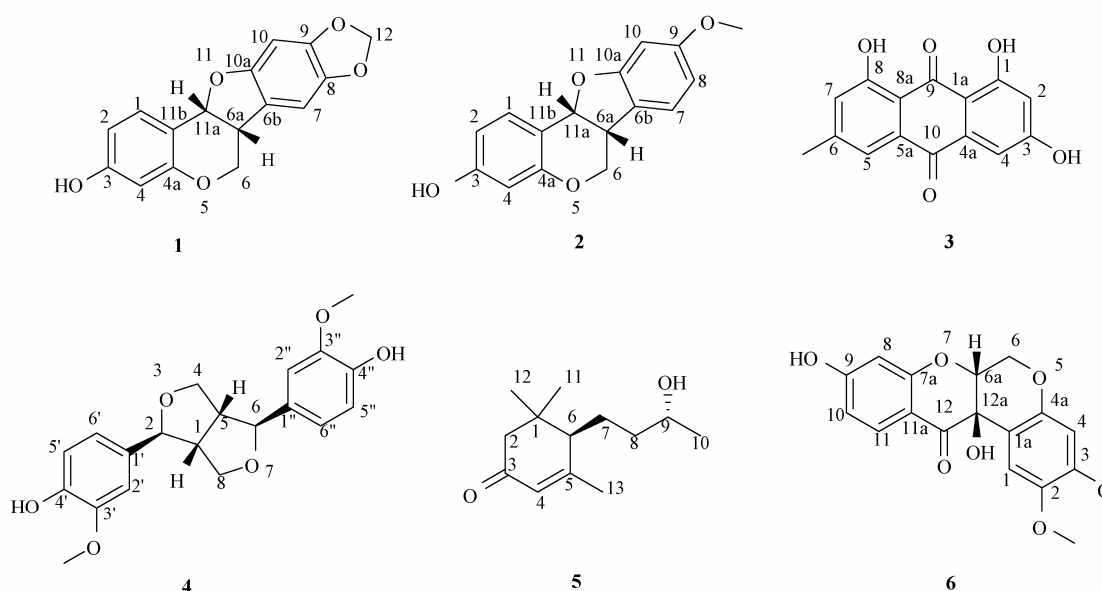


图 1 化合物 1~6 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1-6

1 材料和方法

1.1 材料

毛果鱼藤干燥藤茎和根药材采自贵州省兴义市, 经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为豆科鱼藤属植物毛果鱼藤(*Derris eriocarpa* How), 标本保存在贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室。

标准结核分枝杆菌(*Mycobacterium tuberculosis*) H₃₇Rv 购于中国生物制品鉴定所, 肝癌细胞株(Human hepatoma cell line) Hep G2、白血病细胞株(Human leukemic cell line) HEL、乳腺癌细胞株(Human breast cancer cell line) MDA、黑色素瘤细胞株(Human melanoma cell line) WM9 由贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室 YAACOV Ben-David 教授课题组提供。

1.2 仪器和试剂

核磁共振波谱仪(INOVA-400 MHz, TMS 内标, Varian); 液相色谱质谱联用仪(HP1100-MSD 型, Hewlett-Packard, America); 显微熔点测定仪(XT-4 型, 温度计未校正, 北京泰克仪器有限公司); 旋转蒸发仪(A-2000, EYEL, Japan); 半制备液相色谱仪为(Waters 2489 UV/Visible Detector, Waters 600 Controller, Waters, America); 电子分析天平(PB203-E 型, Mettler-Toledo, Sweden)。半制备所用色谱柱

为 Phenomenex C-18 反相柱(250 mm×10 mm); 柱层析硅胶(40~80 目、200~300 目和 300~400 目)和薄层层析硅胶(GF₂₅₄)均为青岛海洋化工有限公司生产; 羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, Amersham Biosciences, Sweden); 显色剂: 5%的硫酸乙醇溶液, 5%磷钼酸的乙醇溶液, 三氯化铁和碘化铋钾显色剂。所用试剂如石油醚、乙酸乙酯、氯仿、丙酮、甲醇、正丁醇等均为工业试剂经重蒸处理, 乙醇为 95%和 75%的工业乙醇, 半制备 HPLC 用甲醇为天津科密欧化学试剂有限公司生产的色谱纯。氘代试剂购于武汉中兴科技公司。多功能酶标仪(Synergy 系列, Biotek), DMSO、改良罗氏培养基、MTT、96 孔板等购于北京鼎国昌盛生物有限公司。异烟肼、顺铂购于 Sigma 公司。

1.3 提取分离

24 kg 毛果鱼藤干燥藤茎和根粉碎后, 分别用 95%乙醇充分浸泡提取 1 次、75%乙醇充分浸泡提取 2 次, 合并提取液, 减压蒸馏回收提取液至无醇味得到总浸膏, 浸膏加适量水使其混悬, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇各萃取 3 次, 乙酸乙酯萃取层经减压回收溶剂至干, 得浸膏 245 g。

取乙酸乙酯部位浸膏经硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇(50:1~0:1)进行梯度洗脱, 经 TLC 薄层层析检测合并主点相同流分, 将乙酸乙酯萃取部位共分

成6个组分(Fr.1~Fr.6)。Fr.3组分经硅胶柱层析以石油醚-丙酮(20:1~0:1)梯度洗脱,共得到5个亚组分(Fr.3.1~Fr.3.5)。Fr.3.3经Sephadex LH-20(氯仿:甲醇=1:1)凝胶柱层析,得到4个组分(Fr.3.3.1~Fr.3.3.4),Fr.3.3.2经过半制备HPLC(RP-18柱,甲醇:水=65:35)分离纯化得到化合物**6**(22 mg)。Fr.4组分经硅胶柱层析以石油醚-乙酸乙酯(20:1~0:1)梯度洗脱,共分为8个组分(Fr.4.1~Fr.4.8)。Fr.4.4经过硅胶柱层析以石油醚-乙酸乙酯(40:1~0:1)梯度洗脱得到6个组分(Fr.4.4.1~Fr.4.4.6),Fr.4.4.2经过半制备中压硅胶柱层析以石油醚-丙酮(10:1)及Sephadex LH-20凝胶柱层析(氯仿:甲醇=1:1)及在石油醚和丙酮混合溶液中重结晶,分离得到化合物**1**(25 mg)和**2**(29 mg)。Fr.4.4.4经过半制备中压硅胶柱层析(石油醚-丙酮 30:1~0:1)及Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)凝胶柱层析,分离得到化合物**3**(18 mg)。Fr.4.8组分经硅胶柱层析以石油醚-乙酸乙酯 30:1~0:1)梯度洗脱得到4个亚组分(Fr.4.8.1~Fr.4.8.4)。Fr.4.8.2经反复加压硅胶柱层析以石油醚-乙酸乙酯(30:1~5:1)梯度洗脱和半制备HPLC(RP-18柱,甲醇-水 51:49)洗脱分离得到化合物**4**(30 mg)。Fr.4.8.3经反复加压硅胶柱层析以石油醚-乙酸乙酯(20:1~1:1)梯度洗脱和半制备HPLC(RP-18柱,甲醇-水 64:36)洗脱分离得到化合物**5**(41 mg)。

1.4 结构鉴定

高丽槐素 (1) 无色针状结晶(石油醚-丙酮), mp 179°C~181°C。ESI-MS m/z : 307 [M + Na]⁺; 5%硫酸乙醇溶液和三氯化铁均显色,碘化铋钾显色呈阴性,说明没有N原子存在。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.36 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1), 6.72 (1H, s, H-7), 6.54 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-2), 6.44 (1H, s, H-10), 6.41 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-4), 5.92 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-12a), 5.89 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-12b), 5.47 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-11a), 4.22 (1H, dd, J = 11.2, 4.4 Hz, H-6α), 3.64 (1H, dd, J = 11.2, 4.8 Hz, H-6β), 3.47 (1H, m, H-6a); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 157.0 (C-3), 156.5 (C-4a), 154.1 (C-10a), 148.0 (C-9), 141.7 (C-8), 132.1 (C-1), 117.9 (C-6b), 112.5 (C-11b), 109.8 (C-2), 104.7 (C-7), 103.6 (C-4), 101.3 (OCH₂O), 93.8 (C-10), 78.4 (C-11a), 66.4 (C-6), 40.1 (C-6a)。理化性质和波谱数据与文献[12]报道基本一致,故鉴

定该化合物为高丽槐素[(-)-Maackiain]。

美迪紫檀素 (2) 白色粉末, 5%硫酸乙醇溶液和三氯化铁均显色。ESI-MS m/z : 293 [M + Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.36 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1), 7.12 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-7), 6.54 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-2), 6.47-6.44 (2H, m, H-8, 10), 6.41 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-4), 5.49 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-11a), 4.22 (1H, dd, J = 10.4, 4.4 Hz, H-6α), 3.76 (3H, s, -OCH₃), 3.61 (1H, t, J = 11.2 Hz, H-6β), 3.54~3.49 (1H, m, H-6a); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 161.0 (C-9), 160.5 (C-10a), 157.1 (C-3), 156.5 (C-4a), 132.1 (C-1), 124.8 (C-7), 119.1 (C-6b), 112.4 (C-11b), 109.8 (C-2), 106.4 (C-8), 103.6 (C-4), 96.8 (C-10), 78.5 (C-11a), 66.5 (C-6), 55.5 (-OCH₃), 39.4 (C-6a)。波谱数据与文献[13-14]报道基本一致,故鉴定为美迪紫檀素(Medicarpin)。

大黄素 (3) 橙黄色粉末, 紫外灯下有荧光斑点, 5%磷钼酸斑点显色明显。EI-MS m/z : 270 [M]⁺, 255, 253, 242, 213; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.58 (1H, dd, J = 2.0, 0.8 Hz, H-4), 7.25 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-5), 7.06 (1H, dd, J = 2.0, 0.8 Hz, H-2), 6.63 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-7), 2.45 (3H, brs, -CH₃)。以上数据与文献[15-17]报道一致,故鉴定为大黄素(Emodin)。

松脂醇 (4) 淡黄色固体, 紫外灯下有荧光斑点, 5%磷钼酸的乙醇溶液和三氯化铁溶液均显色。ESI-MS m/z : 381 [M + Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD): δ 6.93 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-2', 2''), 6.80 (2H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6', 6''), 6.76 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-5', 5''), 4.87 (2H, s, H-2.6), 4.69 (2H, d, J = 4.0 Hz, H-4b, 8b), 4.21 (2H, m, H-4a, 8a), 3.82 (6H, s, 3', 3''-OCH₃), 3.12 (2H, s, H-1, 5); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD): δ 149.1 (C-3', 3''), 147.3 (C-4', 4''), 133.8 (C-1', 1''), 120.0 (C-6', 6''), 116.1 (C-5', 5''), 110.9 (C-2', 2''), 87.5 (C-4, 8), 72.6 (C-2, 6), 56.4 (3', 3''-OCH₃), 55.3 (C-1, 5)。从¹H NMR谱中信号显示δ 6.93 (2H, d, J = 2.0 Hz), 6.80 (2H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz), 6.76 (2H, d, J = 8.0 Hz)为2个对称的ABX耦合系统质子信号, δ 3.82 (s, 6H)为2个-OCH₃取代的信号,从¹³C NMR谱上看,该化合物含有10个¹³C信号,结合分子量M=358和¹H NMR谱看出该化合物为对称结构。以上数据与文献[18]报道基本一致,故鉴定为松脂醇[(-)-Pinoresinol]。

(6R,9R)9-hydroxy-4-megastigmen-3-one (5)

淡黄色液体,紫外灯下有荧光斑点,5%磷酸铝斑点显色明显。ESI-MS m/z : 211 $[M + H]^+$, 分子量为 210; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 5.83 (1H, s, H-4), 3.77 (1H, m, H-9), 2.39 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-2eq), 2.03 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-2ax), 2.00 (3H, d, $J = 1.2$ Hz, H-13), 1.21 (3H, d, $J = 5.2$ Hz, H-10), 1.07 (3H, s, H-11), 1.02 (3H, s, H-12); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 199.6 (C-3), 165.9 (C-5), 125.0 (C-4), 67.9 (C-9), 51.0 (C-6), 47.0 (C-2), 38.6 (C-8), 36.3 (C-1), 28.8 (C-12), 27.2 (C-11), 26.2 (C-7), 24.7 (C-10), 23.7 (C-13)。以上数据与文献[19-20]报道基本一致,故鉴定该化合物为(6R,9R)9-Hydroxy-4-megastigmen-3-one。

2-Methoxygliricidol (6)

淡黄色液体,紫外灯下有荧光斑点,5%磷酸铝的乙醇溶液和三氯化铁溶液均显色。ESI-MS m/z : 367 $[M + Na]^+$; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.82 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-11), 6.55 (1H, s, H-1), 6.52 (1H, dd, $J = 7.2, 2.0$ Hz, H-10), 6.49 (1H, s, H-4), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 4.63 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6a), 4.60 (1H, dd, $J = 6.4, 1.6$ Hz, H-6 β), 4.50 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-6 α) 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 3.72 (3H, s, 2-OCH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 191.3 (C-12), 164.3 (C-9), 162.5 (C-8a), 151.1 (C-3), 148.1 (C-4a), 144.0 (C-2), 129.9 (C-11), 111.5 (C-10), 111.1 (C-1), 109.2 (C-1a), 108.6 (C-8), 103.2 (C-11a), 101.0 (C-4), 76.0 (C-6a), 67.5 (C-12a), 63.9 (C-6), (2-OCH₃), 55.9 (3-OCH₃)。以上数据与文献[21]报道基本一致,故鉴定为2-Methoxygliricidol。

2 抑菌、抗肿瘤活性

采用菌落法进行体外抗结核杆菌活性测定。称取样品 1000 μg , 溶于 DMSO (100 μL), 再加入 10 mL 改良罗氏培养基, 使样品浓度为 100 $\mu g mL^{-1}$, 培养基在 80 $^{\circ}C$ 凝固 1 h, 放置冷却备用。标准结核分枝杆菌(H₃₇Rv)用无菌水配成 10⁸ CFU mL⁻¹ 的悬浮液, 用微量进样器, 往试管斜面加入 10 μL 菌液, 置 37 $^{\circ}C$ 培养箱中培养 10 d; 出现 5 个以下菌落为有效, 6 个(含 6 个)菌落以上视为无效。再通过上述方法检测样品浓度为 10 $\mu g mL^{-1}$ 的抗结核杆菌活性。从表 1 可知, 在 100 $\mu g mL^{-1}$ 和 10 $\mu g mL^{-1}$ 浓度下, 化合物 1、2 和 6 具有抗结核杆菌活性。

采用四氮唑盐还原法(MTT法)进行体外肿瘤细胞抑制活性测定。将对数期的肿瘤细胞悬液加 100 μL 于 96 孔板, 于 5% CO₂、37 $^{\circ}C$ 下孵育, 至细胞单层铺满孔底, 分 5 个浓度梯度加入样品, 每孔 100 μL , 设 5 个复孔, 置于 5% CO₂、37 $^{\circ}C$ 孵育 48 h, 倒置显微镜下观察。每孔加入 10 μL MTT (0.5%)溶液, 在培养 4 h 后终止培养。每孔中加入 100 μL DMSO 低速震荡后再酶联免疫检测仪 490 nm 处测定吸光度, 计算癌细胞半数死率(IC₅₀)。从表 2 可知, 化合物 1 和 2 对肝癌细胞(Hep G2)、人红白血病细胞(HEL)、乳腺癌细胞(MDA)以及黑色素瘤细胞(WM9)均有明显抑制活性。

表 1 化合物对结核杆菌 H₃₇Rv 的抑菌活性Table 1 Inhibitory activities of compounds against H₃₇Rv

化合物 Compound	菌落数 Colony number	
	100 $\mu g mL^{-1}$	10 $\mu g mL^{-1}$
1	1	1
2	2	4
3	—	—
4	—	—
5	—	—
6	4	5
异烟肼 INH	0	0

表 2 化合物对人肿瘤细胞株的抑制活性

Table 2 Inhibitory activities of compounds against on cancer cells

化合物 Compound	IC ₅₀ ($\mu g mL^{-1}$)			
	Hep G2	HEL	MDA	WM9
1	9.32	11.62	18.33	15.53
2	21.01	24.56	7.22	23.59
3	>100	87.57	93.65	>100
4	>100	66.31	76.50	63.36
5	>100	90.05	>100	95.47
6	44.32	64.55	70.70	55.34
顺铂 DDP	10.08	6.25	8.33	18.56

3 结果和讨论

对毛果鱼藤干燥藤茎和根的提取部位进行活性筛选, 发现最佳抑菌、抗肿瘤部位为乙酸乙酯萃取部位, 进一步在活性指导下对乙酸乙酯萃取部位进行分离纯化和结构鉴定, 从中分离得到 6 个化合物, 分别为: 高丽槐素(1)、美迪紫檀素(2)、大黄素(3)、松脂醇(4)、(6R,9R)9-hydroxy-4-megastigmen-3-one (5)、2-methoxygliricidol (6)。采用 MTT 法进行体外肿瘤细胞抑制活性测试和体外抗结核分枝杆菌活性测试, 结果表明, 化合物 1、2 对肝癌细

胞(Hep G2)、人红白血病细胞(HEL)、乳腺癌细胞(MDA)、黑色素瘤细胞(WM9)及结核分枝杆菌(*H₃₇Rv*)均有明显抑制活性;化合物6对结核分枝杆菌(*H₃₇Rv*)有一定抑制作用。

近年来,关于鱼藤属植物粗提物的杀虫、抑菌和体外肿瘤细胞抑制活性的研究有过报道,但关于毛果鱼藤生物活性的研究很少。本研究借助活性追踪方法对毛果鱼藤的活性部位进行分离纯化,首次从该植物中分离得到6个单体化合物,其中,化合物1、2具有抗结核分枝杆菌及体外肿瘤细胞抑制活性均为首次报道。本研究结果不但丰富了毛果鱼藤的化学成分,而且进一步揭示了该药用植物在抑菌、抗肿瘤药物开发方面的潜在价值,为毛果鱼藤药材的深度开发利用提供了依据。

致谢 核磁共振谱(NMR)由贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室的张建新研究员测定;质谱(EI和ESI)由贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室的王道平副研究员测定。

参考文献

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edita. Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Tomus 40 [M]. Beijing: Science Press, 1994: 1–207.
中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志, 第40卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1994: 1–207.
- [2] Institute of Traditional Chinese Medicine of Guangxi Zhuang Autonomous Region. List of Guangxi Medicinal Plants [M]. Nanning: Guangxi people's Publishing House, 1986: 1–232.
广西壮族自治区中医药研究所. 广西药用植物名录 [M]. 南宁: 广西人民出版社, 1986: 1–232.
- [3] ZHOU R H, DUAN J A. Plant Chemotaxonomy [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2005: 1–821.
周荣汉, 段金殿. 植物化学分类学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 1–821.
- [4] PACIFICO S, SCOGNAMIGLIO M, D'ABROSCA B, et al. Spectroscopic characterization and antiproliferative activity on HepG2 human hepatoblastoma cells of flavonoid C-glycosides form *Petrorhagia velutina* [J]. J Nat Prod, 2010, 73(12): 1973–1978. doi: 10.1021/np100255u.
- [5] DIAS T A, DUARTE C L, LIMA C F, et al. Superior anticancer activity of halogenated chalcones and flavonols over the natural flavonol quercetin [J]. Eurp J Med Chem, 2013, 65: 500–510. doi: 10.1016/j.ejmech.2013.04.064.
- [6] MASUOKA N, MATSUDA M, KUBO I. Characterisation of the antioxidant activity of flavonoids [J]. Food Chem, 2012, 131(2): 541–545. doi: 10.1016/j.foodchem.2011.09.020.
- [7] GÜLÇİN I. Antioxidant activity of food constituents: An overview [J]. Arch Toxicol, 2012, 86(3): 345–391. doi: 10.1007/s00204-011-0774-2.
- [8] YANG D A, GUO L C, XU S M, et al. Anti-inflammatory and analgesic effects of Tugancao [J]. J Med Pharm Chin Minor, 2009, 15(11): 54–55. doi: 10.3969/j.issn.1006-6810.2009.11.033.
杨东爱, 郭力城, 余胜民, 等. 土甘草抗炎镇痛作用研究 [J]. 中国民族医药杂志, 2009, 15(11): 54–55. doi: 10.3969/j.issn.1006-6810.2009.11.033.
- [9] CHEN S F, YU S M, HUANG L Y, et al. Cough-relieving and sputum-removing effect of Tugancao [J]. Lishizhen Med Mat Med Res, 2009, 20(11): 2691–2692. doi: 10.3969/j.issn.1008-0805.2009.11.016.
陈少锋, 余胜民, 黄琳芸, 等. 土甘草止咳祛痰作用研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(11): 2691–2692. doi: 10.3969/j.issn.1008-0805.2009.11.016.
- [10] WU H G, LOU H Y, LIANG G Y, et al. Chemical constituents of *Derris eriocarpa* How [J]. Chin Trad Patent Med, 2014, 36(4): 785–788. doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2014.04.025.
吴红果, 娄华勇, 梁光义, 等. 毛果鱼藤化学成分研究 [J]. 中成药, 2014, 36(4): 785–788. doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2014.04.025.
- [11] ZHANG H X, LUNGA P K, LI Z J, et al. Flavonoids and stilbenoids from *Derris eriocarpa* [J]. Fitoterapia, 2014, 95: 147–153. doi: 10.1016/j.fitote.2014.03.015.
- [12] CHATSUMPUN M, SRITULARAK B, LIKHITWITAYAWUID K. Phenolic compounds from stem wood of *Millettia leucantha* [J]. Chem Nat Compd, 2010, 46(4): 634–635. doi: 10.1007/s10600-010-9696-0.
- [13] RAYANIL K, BUNCHORNMASPAN P, TUNTIWACHWUTTIKUL P. A new phenolic compound with anticancer activity from the wood of *Millettia leucantha* [J]. Arch Pharm Res, 2011, 34(6): 881–886. doi: 10.1007/s12272-011-0603-4.
- [14] HUANG X P, MU B, LIN W H, et al. Pterocarpin and isoflavan derivatives from *Canavalia maritima* (Aubl.) Thou [J]. Rec Nat Prod, 2012, 6(2): 166–170.
- [15] ZHANG M, WANG Q, XU J, et al. Anthraquinone compounds from rhizome of *Smilax scobinicaulis* [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2014, 45(8): 1047–1051. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.08.002.
张旻, 王琪, 许静, 等. 黑刺蒺藜根茎中蒽醌类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2014, 45(8): 1047–1051. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.08.002.
- [16] DAI Y M, HARINANTENAINA L, BOWMAN J D, et al. Isolation of

- antiplasmodial anthraquinones from *Kniphofia ensifolia*, and synthesis and structure-activity relationships of related compounds [J]. *Bioorg Med Chem*, 2014, 22(1): 269–276. doi: 10.1016/j.bmc.2013.11.032.
- [17] ZHANG N, WEI X Y, LIN L D. Chemical constituents from the leaves of *Siraitia grosvenorii* (Swingle) C. Jeffrey [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2014, 22(1): 96–100. doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2014.01.016.
张妮, 魏孝义, 林立东. 罗汉果叶的化学成分研究 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2014, 22(1): 96–100. doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2014.01.016.
- [18] XU W Z, JIN H Z, ZHANG W D, et al. Studies on the chemical constituents of *Daphne pedunculata* [J]. *Chem Nat Compd*, 2008, 44(6): 771–772. doi: 10.1007/s10600-009-9176-6.
- [19] D'ABROSCA B, DELLAGRECA M, FIORENTINO A, et al. Structure elucidation and phytotoxicity of C₁₃ nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 497–505. doi: 10.1016/j.phytochem.2003.11.018.
- [20] HUANG M, MEI W L, CAI C H, et al. Studies on chemical compositions and cytotoxicities from roots of *Aphanamixis grandifolia* Bl. [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2015, 23(3): 329–333. doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2015.03.015.
黄淼, 梅文莉, 蔡彩虹, 等. 大叶山楝根化学成分与细胞毒活性的研究 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2015, 23(3): 329–333. doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2015.03.015.
- [21] RASTRELLI L, BERGER I, KUBELKA W, et al. New 12a-hydroxyrotenoids from *Gliricidia sepium* bark [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(1): 188–190. doi: 10.1021/np980002l.