

## 海南清明花化学成分研究

何际婵, 董志超

中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所, 海南 儋州 571737

**摘要:** 采用薄层色谱、硅胶与凝胶柱色谱法, 研究了清明花 (*Beaumontia grandiflora* Wall) 枝叶的乙醇提取物的化学成分。根据波谱数据和理化性质, 分离纯化得到的 9 种化合物分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇(1)、胡萝卜苷(2)、羽扇豆醇(3)、东莨菪内酯(4)、洋地黄毒苷元(5)、草夹竹桃苷(6)、伞花内酯(7)、 $\alpha$ -菠甾醇(8)、菠甾醇-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(9)。化合物 5、6、7、8、9 首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 清明花; 洋地黄毒苷元; 草夹竹桃苷; 伞花内酯

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.S.003

Study on Chemical Constituents from *Beaumontia grandiflora* Wall.

HE Ji-chan, DONG Zhi-chao

Tropical Crops Genetic Resources Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Science, Danzhou, Hainan 571737, China

**Abstract:** The chemical constituents of *Beaumontia grandiflora* Wall. were separated by means of repeated column chromatography on silica gel. Their structures were identified on the basis of spectroscopic analysis and chemical evidence. Nine constituents were isolated and identified as  $\beta$ -sitosterol (1), daucosterol (2), lupeol (3), scopoletin (4), digitoxigenin (5), androsin (6), umbelliferone (7), spinasterol (8), spinasteryl-3-O- $\beta$ -D-glucoside (9). Constituents 5, 6, 7, 8, 9 are isolated from the plant for the first time.

**Key words:** *Beaumontia grandiflora* Wall.; digitoxigenin; androsin; umbelliferone

清明花 (*Beaumontia grandiflora* Wall) 为夹竹桃科 (*Apocynaceae*) 清明花属 (*Beaumontia*) 植物, 主要分布在云南、广东、广西、福建及印度; 用于治疗风湿痹证、腰腿痛、腰肌劳损、跌打损伤、骨折<sup>[1]</sup>。目前关于清明花属植物化学成分的研究较少, 有研究者从其同属植物断肠花及思茅清明花中分离得到的具有抗癌活性的强心苷类化合物<sup>[2,3]</sup>, 而关于清明花化学成分的研究仅有少量报道<sup>[4,5]</sup>, 为进一步了解清明花的化学成分, 从中寻找具有药用价值的生物活性成分, 笔者对海南清明花枝叶的化学成分进行了初步研究, 共分离鉴定了 9 个化合物, 它们分别是  $\beta$ -谷甾醇(1)、胡萝卜苷(2)、羽扇豆醇(3)、东莨菪内酯(4)、洋地黄毒苷元(5)、草夹竹桃苷(6)、伞花内酯(7)、 $\alpha$ -菠甾醇(8)、菠甾醇-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(9), 其中化合物 5、6、7、8、9 为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与试剂

MS 谱采用 VG Autospec-3000 型质谱仪测定; NMR 谱采用 Bruker DRX400 型超导核磁共振测定, TMS 为内标; 柱色谱及薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂生产; 实验所用石油醚(沸程 60 ~ 90 °C)、乙醇、甲醇、氯仿、乙酸乙酯为工业级, 丙酮为分析纯。

海南清明花于 2015 年 5 月采集于海南省儋州市中国热带农业科学院南药圃, 由中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所王祝年研究员鉴定为夹竹桃科清明花属植物清明花 (*B. grandiflora*)。

## 2 提取与分离

海南清明花干燥枝叶 (20.00 kg), 粉碎后用 95% 的乙醇室温浸提 3 次, 每次 7 d; 合并提取液, 过滤, 减压回收乙醇至无醇味。将乙醇提取物分散于水中成悬浮液, 分别用石油醚、乙酸乙酯各萃取 3 次, 得石油醚部分 256.0 g 和乙酸乙酯部分 988.0 g。得到的石油醚部位经真空减压柱层析用石油醚-丙酮梯度洗脱, 分成 6 种流分, 后经硅胶柱、C-18 柱和葡聚糖凝胶等反复柱层析得化合物 1、3、4、7、

8. 乙酸乙酯部位经真空减压柱层析用氯仿-甲醇梯度洗脱,分成6种流分,后经硅胶柱、C-18柱和葡聚糖凝胶等反复柱层析得化合物**2**、**5**、**6**、**9**。

### 3 结构鉴定

**化合物 1** 白色针晶; mp. 133 ~ 135 °C, Libermann-Burcha 反应呈阳性。与 $\beta$ -谷甾醇对照品共薄层,  $R_f$  值一致, 混合熔点不下降。此化合物鉴定为 $\beta$ -谷甾醇。

**化合物 2** 白色粉末; mp. 298 ~ 299 °C。Libermann-Burcha 反应及 Molish 反应均为呈阳性。Libermann-Burcha 反应阳性, 提示含有甾体母核; Molish 反应阳性, 提示该化合物可能含有糖。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 给出 6 个甲基信号峰  $\delta$ : 0.62, 0.74, 0.85, 0.89, 0.96, 1.15;  $\delta$ 4.60 ~ 4.00 之间有 6 个氢质子信号, 推测分子中含有糖;  $\delta$ 5.46 (1H, t,  $J = 2.4$  Hz) 为烯氢质子峰,  $\delta$ 4.62 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz) 为一个与氧相连的质子,  $\delta$ 5.21 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz) 为糖的端基质子。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 提示有 35 个碳信号, 其中  $\delta$ 101.8,  $\delta$ 78.3,  $\delta$ 78.1,  $\delta$ 74.8,  $\delta$ 71.3,  $\delta$ 62.5 为一组葡萄糖糖上的碳信号,  $\delta$ 79.6 处碳为糖取代的碳信号峰; 剩余苷元有 29 个碳, 提示该化合物可能为甾体苷类化合物; 双键上 2 个碳原子信号分别出现在  $\delta$ 141.5 及  $\delta$ 122.4。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 1 位至 6' 位碳的化学位移值分别为  $\delta$ : 38.4 (C-1), 29.3 (C-2), 79.6 (C-3), 40.5 (C-4), 141.8 (C-5), 122.4 (C-6), 32.8 (C-7), 32.4 (C-8), 51.2 (C-9), 37.0 (C-10), 21.8 (C-11), 41.0 (C-12), 43.3 (C-13), 57.8 (C-14), 26.9 (C-15), 30.0 (C-16), 57.0 (C-17), 12.6 (C-18), 19.8 (C-19), 37.1 (C-20), 19.0 (C-21), 30.9 (C-22), 34.8 (C-23), 46.4 (C-24), 30.1 (C-25), 21.7 (C-26), 22.1 (C-27), 23.8 (C-28), 13.2 (C-29), 101.8 (C-1'), 74.8 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.5 (C-6')。以上波谱数据与文献中化合物胡萝卜苷对照基本一致<sup>[6,7]</sup>, 故鉴定化合物**2**为胡萝卜苷。

**化合物 3** 白色粉末; mp. 206 ~ 207 °C。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 谱在高场中出现 7 组甲基信号  $\delta$ : 1.71 (3H, s), 1.08 (3H, s), 0.98 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.82 (3H, s), 0.80 (3H, s), 0.76 (3H, s); 在低场给出一个与氧相连质子的信号:  $\delta$ 3.21 (1H, dd,  $J = 4.8, 7.2$  Hz);  $\delta$ 4.76 和  $\delta$ 4.62 处

各出现 2 个单质子宽单峰, 为一末端双键的氢信号。表明结构中会有 1 个羟基和 1 个末端双键。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 谱中共有 30 个碳信号, 结合 DEPT 分析可知  $\delta$ 14.5,  $\delta$ 15.4,  $\delta$ 15.7,  $\delta$ 15.8,  $\delta$ 17.9,  $\delta$ 19.2 和  $\delta$ 28.2 为 7 个甲基碳信号,  $\delta$ 78.8 为与氧相连碳信号, 其中  $\delta$ 150.7,  $\delta$ 109.5 为末端双键的特征信号, 提示该化合物可能为羽扇豆烷型化合物。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 1 位至 30 位碳的化学位移值分别为  $\delta$ : 38.2 (C-1), 28.3 (C-2), 78.8 (C-3), 40.5 (C-4), 55.9 (C-5), 18.6 (C-6), 34.5 (C-7), 41.0 (C-8), 50.7 (C-9), 37.8 (C-10), 21.2 (C-11), 25.3 (C-12), 38.2 (C-13), 43.4 (C-14), 27.5 (C-15), 35.6 (C-16), 42.9 (C-17), 48.5 (C-18), 48.3 (C-19), 150.7 (C-20), 30.6 (C-21), 40.4 (C-22), 28.2 (C-23), 14.5 (C-24), 15.8 (C-25), 15.7 (C-26), 15.4 (C-27), 17.9 (C-28), 109.5 (C-29), 19.2 (C-30)。以上波谱数据与文献中化合物羽扇豆醇对照基本一致<sup>[8,9]</sup>, 故鉴定化合物**3**为羽扇豆醇。

**化合物 4** 无色针晶; mp. 204 ~ 205 °C。FeCl<sub>3</sub> 反应呈阳性, 说明结构中含有酚羟基; UV<sub>254nm</sub> 下观察显天蓝色荧光, 提示可能为香豆素类化合物。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 谱芳香区共 4 个氢信号, 其中  $\delta$ 6.28 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz),  $\delta$ 7.69 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz) 为邻位偶合, 为香豆素内酯环上 H-3、H-4 的特征信号;  $\delta$ 6.92 (1H, s),  $\delta$ 6.85 (1H, s), 提示为四取代苯环的 2 个对位氢信号;  $\delta$ 3.94 (3H, s) 为一甲氧基信号, 而且结构中含有酚羟基。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 谱共出现 10 个碳信号, 除去  $\delta$ 56.6 为甲氧基信号外, 在不饱和区共出现 9 个碳原子信号, 其中  $\delta$ 161.5 为  $\alpha, \beta$ -不饱和羰基信号, 从而推断该化合物为香豆素类成分。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 2 位至 10 位碳的化学位移值分别为  $\delta$ : 161.8 (C-2), 113.7 (C-3), 143.5 (C-4), 107.5 (C-5), 149.9 (C-6), 150.8 (C-7), 103.6 (C-8), 144.4 (C-9), 11.8 (C-10), 56.6 (-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献中化合物东莨菪内酯对照基本一致<sup>[10,11]</sup>, 故鉴定化合物**4**为东莨菪内酯。

**化合物 5** 白色针晶; mp. 229 ~ 231 °C。Libermann-Burcha 反应阳性, 提示该化合物含有甾体母核。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ 0.88,  $\delta$ 0.96 为 2 个甲基信号峰; 在低场给出一个与氧相连质子的信号:  $\delta$ 4.01 (1H, brs);  $\delta$ 5.86 出现一个单质子宽单峰,

$\delta$ 4.86 (1H, dd,  $J = 18.1$  Hz),  $\delta$ 4.92 (1H, dd,  $J = 18.1$  Hz) 为五元不饱和内酯环上的烯氢及与酯相连的 2 个质子的特征信号峰。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 谱共出现 23 个碳信号, 其中  $\delta$ 116.2,  $\delta$ 173.5,  $\delta$ 176.2 为  $\alpha, \beta$ -不饱和内酯酮的特征信号峰, 另外在  $\delta$ 74.8 出现一个含氧碳信号, 提示该化合物含有一个  $\alpha, \beta$ -不饱和五元内酯环。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 1 位至 23 位碳的化学位移值分别为  $\delta$ : 30.2 (C-1), 32.8 (C-2), 68.4 (C-3), 28.1 (C-4), 36.2 (C-5), 24.0 (C-6), 21.6 (C-7), 41.7 (C-8), 37.6 (C-9), 36.8 (C-10), 27.9 (C-11), 40.9 (C-12), 49.4 (C-13), 86.8 (C-14), 34.6 (C-15), 27.5 (C-16), 51.6 (C-17), 15.8 (C-18), 23.6 (C-19), 176.2 (C-20), 74.8 (C-21), 116.2 (C-22), 173.54 (C-23)。以上波谱数据与文献中化合物洋地黄毒昔元对照基本一致<sup>[12,13]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为洋地黄毒昔元。

**化合物 6** 白色针晶; mp. 229 ~ 231 °C。Molish 反应阳性, 提示该化合物可能含有糖。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ , 300 MHz) 图谱给出了一组芳香质子信号:  $\delta$ 7.58 (1H, dd,  $J = 8.6$  Hz, 2.0 Hz),  $\delta$ 7.46 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz),  $\delta$ 7.21 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz), 为苯环上一组 ABX 偶合质子信号, 提示结构中可能存在 1, 3, 4 位三取代苯环;  $\delta$ 5.06 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz) 为葡萄糖端基质子信号, 且由其偶合常数可确定苷键构型为  $\beta$  型;  $\delta$ 3.18 ~ 3.92 (6H, m) 为糖上质子信号;  $\delta$ 3.83 (3H, s) 为甲氧基质子信号;  $\delta$ 2.52 (3H, s) 为乙酰基上的甲基质子信号。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ , 300 MHz) 给出 15 个碳信号, 其中  $\delta$ 152.1,  $\delta$ 150.4,  $\delta$ 131.8,  $\delta$ 123.2,  $\delta$ 115.2,  $\delta$ 111.9 为苯环上的碳信号;  $\delta$ 99.6,  $\delta$ 77.5,  $\delta$ 76.8,  $\delta$ 73.2,  $\delta$ 69.4,  $\delta$ 60.7 为葡萄糖上的碳信号;  $\delta$ 57.8 为甲氧基上的碳信号,  $\delta$ 28.6 为甲基上的碳信号; 同时在低场给出了一个羰基碳信号  $\delta$ 198.1。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 1 位至 6' 位碳的化学位移值分别为  $\delta$ : 131.8 (C-1), 111.9 (C-2), 150.4 (C-3), 152.1 (C-4), 115.2 (C-5), 123.2 (C-6), 198.1 (C-7), 28.6 (C-8), 57.8 (-OCH<sub>3</sub>), 99.6 (C-1'), 73.2 (C-2'), 77.5 (C-3'), 69.4 (C-4'), 76.8 (C-5'), 60.7 (C-6')。以上波谱数据与文献中化合物草夹竹桃昔对照基本一致<sup>[14,15]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为草夹竹桃昔。

**化合物 7** 白色针晶; mp. 177 ~ 179 °C。FeCl<sub>3</sub> 反应呈阳性, 说明结构中含有酚羟基。 $^1\text{H}$  NMR

( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 在芳香区给出 5 个质子信号:  $\delta$ 7.61 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz),  $\delta$ 6.93 (1H, dd,  $J = 8.4$  Hz, 2.4 Hz),  $\delta$ 6.80 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz) 为 ABX 系统, 提示结构中可能存在一个三取代苯环;  $\delta$ 6.18 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz) 和  $\delta$ 7.88 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz) 为双键上顺式偶合的 2 个质子, 是香豆素类成分母核上 H-3、H-4 的特征信号。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 谱共出现 9 个碳信号, 均出现在低场, 其中  $\delta$ 162.4,  $\delta$ 157.2,  $\delta$ 131.5,  $\delta$ 113.3,  $\delta$ 113.3,  $\delta$ 104.1 为一苯环的碳信号;  $\delta$ 161.1,  $\delta$ 114.5 及  $\delta$ 144.8 三个碳信号, 提示存在  $\alpha, \beta$ -不饱和内酯结构。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 2 位至 10 位碳的化学位移值分别为  $\delta$ : 161.1 (C-2), 114.5 (C-3), 144.8 (C-4), 131.5 (C-5), 113.3 (C-6), 162.4 (C-7), 104.1 (C-8), 157.2 (C-9), 113.3 (C-10)。以上波谱数据与文献中化合物伞花内酯对照基本一致<sup>[16,17]</sup>, 故鉴定化合物为伞花内酯。

**化合物 8** 无色针晶; mp. 169 ~ 171 °C。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 谱在高场中出现 6 组甲基信号  $\delta$ : 1.55 (3H, s), 1.05 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz), 0.88 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz), 0.83 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz), 0.80 (3H, m), 0.55 (3H, s); 在低场给出一个与氧相连质子的信号:  $\delta$ 3.58 (1H, m);  $\delta$ 5.16 (1H, m),  $\delta$ 5.14 (1H, dd,  $J = 15.6$  Hz, 8.4 Hz),  $\delta$ 5.02 (1H, dd,  $J = 15.6$  Hz, 8.4 Hz) 为双键的氢信号。表明结构中会有 1 个羟基和 2 个双键。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 谱显示 29 个碳信号, 提示该化合物可能为一个甾类化合物, 分子中应该含有两个双键, 其碳原子信号分别出现在  $\delta$ 139.8,  $\delta$ 138.1,  $\delta$ 129.5,  $\delta$ 117.6 处,  $\delta$ 71.3 为羟基取代碳信号峰。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 1 位至 29 位碳的化学位移值分别为  $\delta$ : 37.0 (C-1), 31.3 (C-2), 71.3 (C-3), 38.1 (C-4), 40.2 (C-5), 29.5 (C-6), 117.6 (C-7), 139.8 (C-8), 49.4 (C-9), 34.1 (C-10), 21.2 (C-11), 39.4 (C-12), 43.5 (C-13), 55.0 (C-14), 23.0 (C-15), 28.5 (C-16), 60.0 (C-17), 12.3 (C-18), 13.3 (C-19), 40.8 (C-20), 21.6 (C-21), 138.1 (C-22), 129.5 (C-23), 51.2 (C-24), 31.8 (C-25), 21.4 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.4 (C-29)。以上波谱数据与文献中化合物  $\alpha$ -波甾醇对照基本一致<sup>[18,19]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为  $\alpha$ -波甾醇。

**化合物 9** 白色片状结晶; mp. 278 ~ 280 °C。Libermann-Burcha 反应及 Molish 反应均为呈阳性。Libermann-Burcha 反应阳性, 提示含有甾体母核;

Molish 反应阳性,提示该化合物可能含有糖。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 给出 6 个甲基信号峰:  $\delta$ 0.56(3H, s),  $\delta$ 0.72(3H, m),  $\delta$ 0.86(3H, d,  $J = 6.6$  Hz),  $\delta$ 0.88(3H, d,  $J = 6.6$  Hz),  $\delta$ 0.91(3H, d,  $J = 6.4$  Hz),  $\delta$ 1.08(3H, s);  $\delta$ 5.09(1H, dd,  $J = 15.6$  Hz, 8.4 Hz),  $\delta$ 5.19(1H, dd,  $J = 15.6$  Hz, 8.4 Hz),  $\delta$ 5.17(1H, m) 为烯氢质子峰;  $\delta$ 3.99(1H, m) 为一个与氧相连的质子;  $\delta$ 5.03(1H, d,  $J = 7.6$  Hz) 为糖的端基质子,  $\delta$ 4.60~4.00 之间有 6 个氢质子信号, 推测分子中含有糖。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 提示有 35 个碳信号, 其中  $\delta$ 103.2,  $\delta$ 79.4,  $\delta$ 78.1,  $\delta$ 76.3,  $\delta$ 72.7,  $\delta$ 63.9 为一组葡萄糖糖上的碳信号,  $\delta$ 79.6 处碳为糖取代的碳信号峰; 剩余苷元有 29 个碳, 提示该化合物可能为甙体苷类化合物;  $\delta$ 140.5,  $\delta$ 139.6,  $\delta$ 130.6 及  $\delta$ 118.8 处 4 个不饱和碳信号提示分子中应该含有两个双键。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 1 位至 6' 位碳的化学位移值分别为  $\delta$ : 38.3 (C-1), 31.0 (C-2), 79.6 (C-3), 35.7 (C-4), 41.1 (C-5), 31.0 (C-6), 118.8 (C-7), 140.5 (C-8), 50.5 (C-9), 35.5 (C-10), 22.7 (C-11), 41.6 (C-12), 44.4 (C-13), 56.2 (C-14), 24.3 (C-15), 29.8 (C-16), 57.0 (C-17), 13.2 (C-18), 14.0 (C-19), 42.0 (C-20), 22.2 (C-21), 139.6 (C-22), 130.6 (C-23), 52.4 (C-24), 33.1 (C-25), 22.6 (C-26), 20.1 (C-27), 26.6 (C-28), 13.5 (C-29), 103.2 (C-1'), 76.3 (C-2'), 79.4 (C-3'), 72.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 63.9 (C-6')。以上波谱数据与文献中化合物菠甾醇-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷对照基本一致<sup>[20,21]</sup>, 故鉴定化合物 9 为菠甾醇-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

#### 参考文献

- Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edits (中国科学院植物志编辑委员会). Florae Reipublicae Popularis Sinicae (中国植物志). Tomus 63. Beijing: Science Press, 1997. 133.
- Yamauchi T, Abe F, Santisuk T. Cardiac glycosides of *Beaumontia breviflora* and *B. Murtonii*. *Phytochemistry*, 1990, 29: 1961-1965.
- Kaneda N, Chai H, Pezzuto JM, et al. Cytotoxic activity of cardenolides from *Beaumontia breviflora* stems. *Planta Medica*, 1992, 58: 429-431.
- Kanchanapoom T, Takanosu M, Kasai R, et al. Chemical constituents of *Beaumontia grandiflora*. *Fore Med Sci Tradit Chin Med* (国外医学·中医中药分册), 2004, 26 (1): 56-57.
- Wang P(王培), Song QM(宋启明), Xu W(徐蔚), et al. Studies on the chemical constituents of the branches and leaves of *Beaumontia grandiflora*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2009, 40: 1549-1551.
- Zou JY(邹菊英), Chen SH(陈胜璜), Li QW(李琴雯), et al. Chemical constituents of *Pileostegia viburnoides* var. *glabrescens*. *J Chin Med Mat* (中药材), 2012, 35: 724-725.
- Wu X(吴希), Xia HL(夏厚林), Huang LH(黄立华), et al. Study on the chemical constituents of *Rhizoma Cyperi*. *J Chin Med Mat* (中药材), 2008, 31: 990-992.
- Zhai XY(翟翔宇), Xiao W(萧伟), Yang B(杨彪), et al. Study on chemical constituents from seed of *Oroxylum indicum*. *China J Chin Mat Med* (中国中药杂志), 2015, 40: 3013-3016.
- Nie Y(聂映), Yao WF(姚卫锋). Study on the chemical components of *Fructus Ligustri Lucidi*. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med* (南京中医药大学学报), 2014, 30: 475-477.
- Zhang SJ(张树军), Liu H(刘焕), Li J(李军), et al. Studies on chemical constituents from whole herbs of *Xanthium mongolicum*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2015, 46: 329-332.
- Wang Q(汪琼), Xu YY(徐永艳). Chemical constituents of *Aganosma marginata*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2015, 46: 1742-1748.
- Yin L(尹蕾), Zhang Y(张冤), Tian HY(田海妍), et al. Chemical constituents from *Adonis amurensis*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2014, 45: 3361-3366.
- Stork G, West F, Lee HY, et al. The total synthesis of a natural cardenolide: (+)-Digitoxigenin. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 10660-10661.
- Zhou YB(周玉波), Du XY(杜秀英), Wang JH(王金辉), et al. Chemical constituents of *Pyrola chlorantha* Sw. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2009, 26: 19-22.
- Xie GY(谢国勇), Chen YJ(陈雨洁), Wen R(温锐), et al. Chemical constituents from rhizomes of *Iris germanica*. *China J Chin Mat Med* (中国中药杂志), 2014, 39: 846-850.
- Wang JL(王金兰), Hua Z(华准), Zhao BY(赵宝影), et al. Studies on the Chemical Constituents of *Pharbitis purpurea*. *J Chin Med Mat* (中药材), 2010, 33: 1571-1574.
- Feng WS(冯卫生), Wang YZ(王彦志), Zheng XK(郑晓珂), et al. Isolation and structure identification of the chemical constituents from pine needles of *Pinus massoniana* Lamb. *Acta Pharm Sinica* (药学报), 2004, 39: 190-193.