

素馨花环烯醚萜苷类化学成分研究

赵桂琴*, 尹志峰, 刘玉翠, 李洪波

(承德医学院中药研究所, 河北省中药研究与开发重点实验室, 河北 承德 067000)

摘要: 为研究木樨科植物素馨干燥花蕾的抗 HBV 活性化学成分, 通过硅胶、聚酰胺、大孔树脂、Sephadex LH-20、HPLC 等色谱方法进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定化学结构, 从素馨花 70% 乙醇提取物的抗 HBV 活性部位中分离得到 6 个环烯醚萜苷类化合物, 分别鉴定为素馨花苷 B (1)、6-O-甲基梓醇 (2)、去乙酰车叶草酸 (3)、桃叶珊瑚苷 (4)、8-去羟基-山栀子苷 (5) 和马钱子苷 (6)。化合物 1 为新化合物, 化合物 2~6 为首次从本植物中分离得到。

关键词: 木樨科; 素馨; 环烯醚萜苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870 (2011) 10-1221-04

Iridoid glycosides from buds of *Jasminum officinale* L. var. *grandiflorum*

ZHAO Gui-qin*, YIN Zhi-feng, LIU Yu-cui, LI Hong-bo

(Hebei Key Laboratory of Research and Development for Traditional Chinese Medicine, Institute of Chinese Materia Medica, Chengde Medical College, Chengde 067000, China)

Abstract: The study on the buds of *Jasminum officinale* L. var. *grandiflorum* was carried out to look for anti-HBV constituents. The isolation and purification were performed by HPLC and chromatography on silica gel, polyamide and Sephadex LH-20 column. The structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analysis. Six iridoid glycosides were identified as jasgranoside B (1), 6-O-methy-catalpol (2), deacetyl asperulosidic acid (3), aucubin (4), 8-dehydroxy shanzhiside (5), and loganin (6). Jasgranoside B (1) is a new compound. Compounds 2~6 were isolated from *Jasminum officinale* L. var. *grandiflorum* for the first time.

Key words: Oleaceous; *Jasminum officinale*; iridoid glycoside

素馨花为木樨科茉莉属植物素馨 (*Jasminum officinale* L.var. *grandiflorum*) 的干燥花蕾, 又名素馨针、耶悉茗花, 具有疏肝解郁、行气止痛之功效, 我国民间用其治疗消化不良、十二指肠球部溃疡及慢性肝炎、肝硬化等症^[1], 世界各地广为栽培, 资源十分丰富。

前期工作中, 作者通过体外抗 HBV 活性筛选试验, 发现素馨花 70% 乙醇提取物对 HBV 表面抗原 (HBsAg) 及 e 抗原 (HBeAg) 的分泌均具有剂量依赖

性的抑制作用, IC_{50} 分别为 101.1 和 214.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 对其活性部位的化学成分进行初步分离纯化, 主要得到环烯醚萜苷类化合物^[2, 3], 且分离得到的部分该类化合物显示良好的抗 HBV 活性^[4]。为获得具有良好抗 HBV 活性的系列环烯醚萜苷类化合物, 作者对素馨花醇提物中的该类成分进行了深入系统地研究。本文主要介绍分离得到的 6 个环烯醚萜苷类化合物: 素馨花苷 B (1)、6-O-甲基梓醇 (2)、去乙酰车叶草酸 (3)、桃叶珊瑚苷 (4)、8-去羟基-山栀子苷 (5) 和马钱子苷 (6)。化合物 1 为新化合物, 化合物 2~6 为首次从本植物中分离得到。

化合物 1 白色粉末, mp 208~210 °C, $[\alpha]_D^{20}$ -164.9 (*c* 1.00, CH₃OH)。Molish 反应阳性, 提示可能

收稿日期: 2011-05-27.

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (C2010001354).

*通讯作者 Tel: 86-314-2291908, Fax: 86-314-2291000,

E-mail: zhaoguiqin1971@sina.com.cn

为糖苷类化合物, 酸水解后与标准糖共薄层, 检出葡萄糖。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{OH}}$: 235 nm, 推测分子中可能有共轭基团的存在。HR-FAB-MS m/z 821.750 6 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (计算值为 821.750 3), 结合¹H NMR 和¹³C NMR 数据推测该化合物分子式为 C₃₅H₄₈O₂₂。

¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) 谱 δ 5.0~8.0 区域的 6 个氢信号, δ 2.0~4.0 区域的 6 个氢信号, 从化学位移及相互偶合关系分析, 符合两组环烯醚萜母核的特征氢信号, 分别为: δ 7.55 (1H, s, H-3"), 7.53 (1H, s, H-3), 6.12 (1H, J = 7.0 Hz, H-8"), 6.11 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-8), 5.99 (1H, s, H-1"), 5.94 (1H, s, H-1), 4.02 (1H, dd, J = 9.0, 4.5 Hz, H-5"), 3.99 (1H, dd, J = 9.0, 4.5 Hz, H-5), 2.55 (2H, m, H-6a, 6'a), 2.79 (2H, m, H-6b, 6'b); δ 4.89 (1H, d, J = 7.2 Hz), 4.83 (1H, d, J = 7.6 Hz) 为两个糖的端基质子信号; 在高场区只出现一组甲基氢信号: δ 1.74 (3H, d, J = 7.0 Hz), 提示其中的一个环烯醚萜母核可能为 10-羟基结构; δ 3.66 (3H, s), 3.69 (3H, s), 3.73 (3H, s) 为 3 个甲氧基的氢信号。

¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz) 谱显示 35 个碳信号, 其中 δ 173.9, 173.2, 169.0, 168.7, 155.8, 155.3, 133.9, 130.2, 125.6, 124.3, 109.6, 109.3, 95.6, 94.2, 32.5, 31.9, 41.7, 40.7 为两个环烯醚萜母核的特征碳信号, 在 δ 10.0~20.0 区域只有 1 个甲基碳信号 (δ 13.9), 在 δ 60.0~70.0 区域有 3 个连氧碳信号 (δ 65.6, 62.8, 62.4, 其中有 2 个为葡萄糖的 6 位碳信号), 进一步佐证了化合物可能为二聚体环烯醚萜, 其中一个环烯醚萜母核可能为 10-羟基结构。 δ 52.3, 52.1, 52.0 为 3 个甲氧基的碳信号。

两个环烯醚萜母核的连接方式通过二维碳氢相关谱得到确认。分析 HMQC 谱, H-10 (δ 3.64, 3.68) 与 δ 62.8 的碳信号相关, δ 62.8 可能为 C-10, 则 δ 65.6, 62.4 可能为两个葡萄糖的 6 位碳信号, 其中 δ 65.6 的碳信号与 δ 4.65 (2H, m) 的氢信号远程相关, 提示 δ 4.65 (2H, m) 可能为糖上的 6 位氢。分析 HMBC 谱, 2 个糖的端基氢信号 (δ 4.83, 4.89) 分别与 2 个环烯

醚萜母核的 1 位碳 (δ 5.94, 5.99) 远程相关, 推测 2 个环烯醚萜母核分别在 1 位成苷; δ 4.65 (2H, m) 的糖上 6 位氢信号与 C-7" (δ 173.9) 远程相关, 推测该化合物中环烯醚萜母核通过 7 位羧基碳 (C-7") 与 10-羟基环烯醚萜母核的葡萄糖 6 位碳 (C-6') 以苷键相连。

HMBC 谱中 3 组甲氧基氢信号分别与 3 个低场的羧基碳 (δ 173.2、169.0、168.7) 远程相关, 推测该化合物中 2 个环烯醚萜母核中的 C-7、C-11 和 C-11" 分别与甲氧基以酯键连接。

其中手性碳 C-1、1"、5、5" 的构型可以通过与已知的二聚体环烯醚萜类化合物 jaspolyoside^[3] 的¹H NMR 数据及比旋光度数据比较来确定: 化合物 1 的 H-1 [δ 5.94 (1H, s)]、H-1" [δ 5.99 (1H, s)]、H-5 [δ 3.99 (1H, dd, J = 9.0, 4.5 Hz)]、H-5" [δ 4.02 (1H, dd, J = 9.0, 4.5 Hz)] 与 jaspolyoside 的 H-1 [δ 5.88 (1H, s)]、H-1" [δ 5.84 (1H, s)]、H-5 [δ 3.98 (1H, dd, J = 9.0, 4.5 Hz)]、H-5" [δ 3.96 (1H, dd, J = 9.0, 4.5 Hz)] 数据基本一致; 化合物 1 的比旋光度为 -164.9 (c 1.00, CH₃OH), 与 jaspolyoside 的比旋光度 [-167.8 (c 1.00, CH₃OH)] 基本一致。化合物 1 手性碳的构型应与 jaspolyoside 一致, 即 H-1、H-1" 为 α 构型, C-1、C-1" 为 S 构型, 而 H-5、H-5" 为 β 构型。

通过 HMQC 谱和 HMBC 谱归属各碳氢信号 (表 1), 并根据上述推断, 鉴定化合物 1 为 [2S-(2 α , 3E, 4 β)-3-羟亚乙烯基-2-[6-O-([2S-(2 α , 3E, 4 β)]-{[3-亚乙烯基-2-(β -D-吡喃葡萄糖基)-5-甲氧基羧基-2H-吡喃-4-基]-乙酰氧基})- β -D-吡喃葡萄糖基]-5-甲氧基羧基-2H-吡喃-4-乙酸甲酯。经文献检索, 该化合物未见报道, 为新化合物, 命名为素馨花苷 B (jasgranoside B), 结构式见图 1。

实验部分

仪器与材料 SP-752 型紫外分光光度计 (上海光

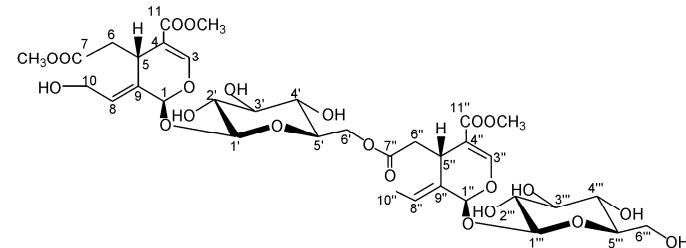
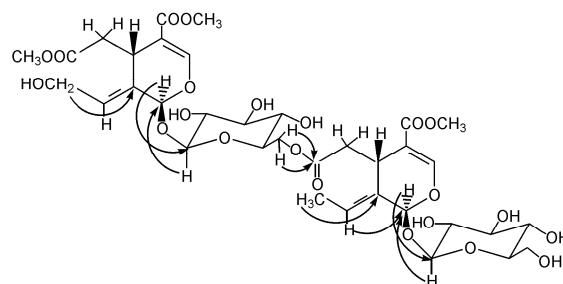


Figure 1 Chemical structure and key HMBC correlations of compound 1

Table 1 NMR spectral data of compound 1 (in CD₃OD)

No.	δ_{C}	δ_{H}	HMBC
1	94.2	5.94 (1H, s)	C-8, 1'
3	155.3	7.53 (1H, s)	C-1, 4, 5
4	109.3		
5	32.5	3.99 (1H, dd, $J = 9.0, 4.5$ Hz)	C-4, 7, 8
6	40.7	2.55 (1H, m, H-6a), 2.79 (1H, m, H-6b)	C-5, 7, 9
7	173.2		
8	124.3	6.11 (1H, d, $J = 6.6$ Hz)	C-1, 5, 9, 10
9	133.9		
10	62.8	3.64 (1H, dd, $J = 8.0, 6.6$ Hz) 3.68 (1H, dd, $J = 8.0, 6.6$ Hz)	C-8, 9
11	168.7		
7-OCH ₃	52.3	3.73 (3H, s)	C-7"
11-OCH ₃	52.1	3.69 (3H, s)	C-11
Glc-1'	101.0	4.83 (1H, d, $J = 7.6$ Hz)	C-1
2'	74.5	3.34 (1H, m)	C-4'
3'	77.8	3.42 (1H, m)	C-1', 5'
4'	71.2	3.29 (1H, m)	C-2'
5'	78.3	3.38 (1H, m)	C-1', 3'
6'	65.6	4.65 (2H, m)	C-7"
1"	95.6	5.99 (1H, s)	C-8", 1""
3"	155.8	7.55 (1H, s)	C-4", 5"
4"	109.6		
5"	31.9	4.02 (1H, dd, $J = 9.0, 4.5$ Hz)	C-4", 7", 8"
6"	41.7	2.55 (1H, m, H-6'a), 2.79 (1H, m, H-6'b)	C-5", 7", 9"
7"	173.9		
8"	125.6	6.12 (1H, d, $J = 7.0$ Hz)	C-1", 5", 9", 10"
9"	130.2		
10"	13.9	1.74 (3H, d, $J = 7.0$ Hz)	C-8", 9"
11"	169.0		
11"-OCH ₃	52.0	3.66 (3H, s)	C-11"
Glc-1'''	101.0	4.89 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	C-1"
2'''	74.4	3.31 (1H, m)	C-4'''
3'''	78.2	3.40 (1H, m)	C-1''', 5'''
4'''	71.3	3.30 (1H, m)	C-2'''
5'''	78.0	3.39 (1H, m)	C-1''', 3'''
6'''	62.4	4.75 (2H, m)	

谱仪器有限公司); CT ALAPHA 1-4LD, RZ6 型冷冻干燥机(德国 MARTIN CHRIST); 岛津 Shimadzu10AS 型高效液相色谱仪; 日本电子 JUM-ECA-400 超导核磁共振仪; Bruker AM-400 型超导核磁共振仪; Micromass Zabspec 高分辨质谱仪; PE-243B 型旋光仪; 显微熔点测定仪(XT-4型)。AB-8 大孔吸附树脂为南开大学化工厂产品; 柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为美国 Pharmacia 公司产品。

素馨花药材购于安徽亳州药材交易中心, 经军事医学科学院放射与辐射医学研究所药物化学研究室生药学博士李彬鉴定为木樨科植物素馨 (*Jasminum*

officinale L. var. *grandiflorum*) 的干燥花蕾, 标本(CMJOG-001) 现存于本室。

1 提取分离

素馨花 10 kg, 用 10 倍量 70% 乙醇冷浸提取 3 次, 每次 72 h, 滤过, 合并滤液, 浓缩得浸膏 2.4 kg。将浸膏以适量水分散, 依次用石油醚、氯仿、水饱和正丁醇萃取, 得正丁醇萃取部位 950 g, 进一步用大孔吸附树脂分离, 醇水洗脱, 得 50% 乙醇洗脱物 248 g。取 50% 乙醇洗脱物 100 g, 用硅胶柱分离, 分别以氯仿-甲醇 (9:1, 5:1) 洗脱, 合并极性相近组分, 得 Fr. 1~4。Fr. 1 用硅胶柱分离, 氯仿-甲醇 (9:1, 5:1) 反复洗脱, 结合重结晶法纯化, 得化合物 4 (22 mg); Fr. 2 用硅胶柱分离, 氯仿-甲醇 (8:1) 及氯仿-甲醇-水 (90:35:6) 反复洗脱, 结合使用 Sephadex LH-20 纯化方法, 70% 甲醇洗脱, 依次得化合物 6 (18 mg) 和 2 (15 mg); Fr. 3 用硅胶柱分离, 氯仿-甲醇-水 (90:35:6, 60:35:10) 反复洗脱, 结合聚酰胺柱分离及重结晶法纯化, 依次得化合物 3 (26 mg) 和 5 (32 mg); Fr. 4 用硅胶柱分离, 氯仿-甲醇-水 (90:35:6, 60:35:10) 反复洗脱, 结合 HPLC 方法纯化, 得化合物 1 (21 mg)。

2 结构鉴定

化合物 1 白色粉末, mp 210~212 °C, $[\alpha]_D^{25}$ -164.9 (*c* 1.00, CH₃OH)。Molish 反应阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$: 235 nm。HR-FAB-MS *m/z* 821.750 6。¹H NMR、¹³C NMR 数据见表 1。

化合物 2 白色粉末, mp 192~194 °C; ESI-MS *m/z* 381 [M+H]⁺; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 5.03 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1), 6.35 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-3), 5.07 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-4), 2.30 (1H, m, H-5), 3.70 (1H, m, H-6), 3.49 (1H, m, H-7), 2.58 (1H, dd, $J = 4.8, 6.6$ Hz, H-9), 3.76 (1H, m, H-10a), 4.19 (1H, m, H-10b), 3.48 (1H, m, H-OCH₃), 4.79 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-Glc 端基); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 97.0 (C-1), 143.2 (C-3), 105.0 (C-4), 38.3 (C-5), 88.9 (C-6), 61.3 (C-7), 68.4 (C-8), 43.7 (C-9), 62.1 (C-10), 59.8 (C-OCH₃), Glc: 100.6 (C-1), 75.2 (C-2), 78.2 (C-3), 71.7 (C-4), 77.7 (C-5), 63.2 (C-6), 以上数据与文献^[5]报道的 6-*O*-甲基梓醇数据基本一致, 鉴定化合物 2 为 6-*O*-甲基梓醇(6-*O*-methyl-catalpol)。

化合物 3 无色针状结晶(甲醇), mp 215~217 °C; ESI-MS *m/z* 395 [M+H]⁺; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 5.12 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1), 7.51 (1H, s, H-3), 3.11 (1H, m, H-5), 4.82 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6), 5.88 (1H, s, H-7), 2.82 (1H, m, H-9), 3.99 (1H, d, $J =$

12.0 Hz, H-10a), 4.38 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-10b), 4.82 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-Glc 端基); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 100.7 (C-1), 155.4 (C-3), 106.8 (C-4), 40.5 (C-5), 74.1 (C-6), 128.9 (C-7), 149.3 (C-8), 44.4 (C-9), 60.1 (C-10), 171.1 (C-11); Glc: 99.1 (C-1), 72.9 (C-2), 76.2 (C-3), 69.5 (C-4), 75.7 (C-5), 60.6 (C-6)。

以上数据与文献^[6]报道的去乙酰车叶草酸数据基本一致, 鉴定化合物 3 为去乙酰车叶草酸 (deacetyl asperulosidic acid)。

化合物 4 无色针状结晶 (甲醇), mp 178~180 °C; ESI-MS m/z 347 [M+H]⁺; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 5.17 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-1), 6.22 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-3), 5.02 (1H, dd, $J = 6.2, 2.4$ Hz, H-4), 2.69 (1H, m, H-5), 4.68 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-6), 5.76 (1H, s, H-7), 3.05 (1H, m, H-9), 4.15 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-10a), 4.27 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-10b), 4.47 (1H, s, H-Glc 端基); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 97.7 (C-1), 142.0 (C-3), 107.5 (C-4), 44.4 (C-5), 82.5 (C-6), 131.0 (C-7), 148.9 (C-8), 48.4 (C-9), 61.5 (C-10); Glc: 100.5 (C-1), 74.9 (C-2), 78.2 (C-3), 71.7 (C-4), 77.8 (C-5), 62.8 (C-6)。以上数据与文献^[7]报道的桃叶珊瑚苷数据基本一致, 鉴定化合物 4 为桃叶珊瑚苷 (aucubin)。

化合物 5 无色针状结晶 (甲醇), mp 212~214 °C; ESI-MS m/z 381 [M+H]⁺; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 5.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-1), 7.38 (1H, s, H-3), 2.75 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-5), 4.17 (1H, s, H-6), 1.41 (1H, m, H-7a), 1.68 (1H, m, H-7b), 2.41 (1H, m, H-8), 2.59 (1H, m, H-9), 0.84 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-10), 4.61 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-Glc 端基); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 95.9 (C-1), 153.9 (C-3), 110.3 (C-4), 40.8 (C-5), 76.4 (C-6), 40.5 (C-7), 32.2 (C-8), 40.2 (C-9), 15.8 (C-10), 170.9 (C-11); Glc: 99.1 (C-1), 73.2 (C-2), 75.6 (C-3), 69.5 (C-4), 77.1 (C-5), 60.8 (C-6)。以上数据与文献^[8]报道的 8-去羟基-山栀子苷数据基本一致, 鉴定化合物 5 为 8-去羟基-山栀子苷 (8-dehydroxy shanzhiside)。

化合物 6 白色粉末, mp 220~222 °C; ESI-MS m/z 391 [M+H]⁺; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 5.15 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-1), 7.38 (1H, s, H-3), 3.08 (1H, m, H-5), 1.73 (1H, m, H-6a), 2.11 (1H, m, H-6b), 3.82 (1H, m, H-7), 1.81 (1H, m, H-8), 2.10 (1H, m, H-9), 1.01 (3H, m, H-10), 3.69 (3H, m, H-OCH₃), 4.49 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-Glc 端基); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 96.4 (C-1), 150.5 (C-3), 112.5 (C-4), 31.2 (C-5), 42.1 (C-6), 73.4 (C-7), 40.1 (C-8), 44.5 (C-9), 13.6 (C-10), 167.4 (C-11), 50.9 (C-OCH₃); Glc: 98.9

(C-1), 72.4 (C-2), 76.6 (C-3), 70.1 (C-4), 77.8 (C-5), 61.2 (C-6)。以上数据与文献^[9]报道的马钱子苷数据基本一致, 鉴定化合物 6 为马钱子苷 (loganin)。

3 体外抗 HBV 活性检测^[10]

选取生长良好的 HepG2 2.2.15 细胞, 用胰蛋白酶消化成单细胞悬液, 接种于 96 孔细胞培养板, 待细胞完全贴壁后, 加入含不同浓度药物的培养液, 4 天后更换含相同浓度药物的培养液, 收集第 8 天细胞上清液, 用试剂盒检测 HBsAg、HBeAg 及细胞存活率, 采用 Origin 软件对实验数据进行统计分析。

结果表明, 去乙酰车叶草酸 (化合物 3) 对 HepG2 2.2.15 细胞 HBsAg 的分泌具有剂量依赖性的抑制作用, IC₅₀ 为 62.5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

References

- Nanjing University of Traditional Chinese Medicine. Dictionary of Chinese Materia Medica (中药大辞典) [M]. 2nd ed. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 2006: 2476.
- Zhao GQ, Xia JJ, Dong JX. Glycosides from flowers of *Jasminum officinale* L. var. *grandiflorum* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 2007, 42: 1066~1069.
- Zhao GQ, Yin ZF, Dong JX. A new secoiridoid from flowers of *Jasminum officinale* L. var. *grandiflorum* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 2008, 43: 513~517.
- Zhao GQ, Yin ZF, Dong JX. Antiviral efficacy against hepatitis B virus replication of oleuropein isolated from *Jasminum officinale* L. var. *grandiflorum* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2009, 125: 265~268.
- Zhang WJ, Liu YQ, Li XC, et al. Chemical constituents from *Scrophularia ningpoensis* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1994, 16: 407~412.
- Peng JN, Feng XZ, Li GY, et al. Chemical investigation of genus *Hedyotis* II. Isolation and identification of iridoids from *Hedyotis chrysotricha* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1997, 32: 908~913.
- Li FR, Yang JX, Li BL, et al. Isolation and identification of aucubin from *Taibai-ginsen* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34: 802~803.
- Li MX, Jia ZP, Zhang RX, et al. The structure of an iridoid glycoside, 8-dehydroxyshanzhiside, from *Lamiophlomis rotata* [J]. *Carbohydr Res*, 2008, 343: 561~565.
- Sun MY, Feng X, Lin XH, et al. Studies on the chemical constituents from stems and leaves of *Lonicera macranthoides* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2011, 34: 218~220.
- Tian Y, Liu XQ, Dong JX. Apigenin glycosides from *Euphorbia humifusa* Wild. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 2009, 44: 496~499.