

CO₂ 萃取物种类较多,除文献报道的绝大部分成分外,还鉴定出环庚三烯酚酮、大根香叶烯和喇叭醇等;且萃取出了除挥发油外的树脂成分,如 urs-12-en-24-ol acid, 3-oxo, methyl ester, olean-12-ene、 β -香树脂醇等,以上成分在没药的研究中未见报道。传统认为没药挥发油为其有效部位,而 Mester^[8] 的研究表明,树脂中的 2 个固醇类化合物在体外和体内试验证明有降血脂和脂肪分解作用,并可抑制肝匀浆胆固醇的合成;Tariq^[9] 认为没药的油树脂石油醚提取物可明显抑制角又菜胶与棉球肉芽肿所致炎症,且小鼠试验证明有明显退热作用。以上研究说明挥发油只是没药有效部位之一,其树脂是否为有效部位有待于进一步探索。

5.4 没药为树脂类中药,高温容易结块,从而导致有效成分提取不完全、提取效率低,而传统的提取方法如水蒸气蒸馏等都需要高温,不利于没药有效成分的提取;而 SFE-CO₂ 萃取避免了以上缺点,较传统提取方法有优势,又该法以 CO₂ 为溶剂,尤其适用于没药等含脂溶性成分较多的药物;SFE-CO₂ 萃取还有一独特的优点即提取过程中使用夹带剂可得到不同极性的有效成分,GC-MS 测定结果也说明了这一点,即其他 3 种方法所得提取物中绝大部分为挥发油,而 SFE-CO₂ 萃取物中含有相对分子质量、极性相对较大的树脂等成分,对没药 SFE-CO₂ 萃取

过程中使用夹带剂情况有待于进一步研究。

致谢:江苏大学陈钧、欧阳臻、崔恒林老师在试验及 GC-MS 测试过程中给予的热心指导! β -榄香烯对照品由大连医药科学研究所李志教授馈赠。

References:

- [1] Zhang H, Zuo Y F, Zhang Y Z, et al. Experimental study on antitumor effect of elemene on ascites hepatoma cell line Hca-F₂₅/CL-16A₃ N. Antitumor effect of elemene and observation on microscope and transmission electron microscope [J]. *Pharmacol Clin Chin Mater Med* (中药药理与临床), 1997, 13(1): 19.
- [2] Xu X J, Zhou Z C. Elemene-induced apoptosis of SMMC-7721 cells of human hepatocellular carcinoma [J]. *Acta Acad Med Mil Tert* (第三军医大学学报), 1999, 21(4): 268.
- [3] Sun D J, Fang Q, Wang J S. Elemene induces apoptosis and regulates expression of Bcl-2 protein in human hepatic cancer 7402 cells and cervix cancer HeLa cells [J]. *J Fudan Univ; Med Sci* (复旦大学学报:医学科学版), 2001, 28(5): 403.
- [4] Zuo Y F, Zhang Y Z, Wei W, et al. Experimental study on antitumor effect of elemene on ascites hepatoma cell line Hca-F₂₅/CL-16A₃ N. The effect of elemene on change of serum fatty acid relative composition [J]. *Pharmacol Clin Chin Mater Med* (中药药理与临床), 1997, 13(1): 17.
- [5] Yang W X, Yuan Z R. GC-MS analysis of the constituents of volatile oil in Myrrha [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1989, 12(6): 34.
- [6] Li H Y, Sun J Y. Comparative study on main components of volatile oil from *Commiphora Myrrha* before and after being prepared by GC-MS combination [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1998, 20(9): 20.
- [7] Hu S M, Xu X H, Li L. Analysis on components of volatile oil from *Commiphora Myrrha* by GC-MS [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(10): 733.

短葶山麦冬化学成分的研究

程志红, 吴 波, 余伯阳*, 徐璐珊

(中国药科大学 中药复方研究室, 江苏 南京 210038)

短葶山麦冬为百合科山麦冬属植物短葶山麦冬 *Liriope muscari* (Decn.) Bailey 的干燥块根, 是《中华人民共和国药典》1995 年版新增品种山麦冬的原植物之一^[1]。长期以来, 在市场上尤其是在福建省泉州、惠安、仙游等地作为麦冬 *Ophiopogon japonicus* (L. f.) Ker-Gawl. 的替代品使用^[2]。国内外学者对该植物化学成分研究报道甚少, 仅有的文献集中在研究小组对其皂苷部分的研究上^[2]。已有的研究资料^[3]表明, 山麦冬属植物须根中的总皂苷远高于其块根, 为了全面反映该种植物的活性物质基础, 并对

其作为麦冬替代品做出初步的阐释, 同时也为进一步扩大药用植物资源, 对短葶山麦冬的须根进行了化学成分的研究, 共从中分离并鉴定了 11 个化合物, 分别为正二十五烷酸(I)、正三十一烷酸(II)、 β -谷甾醇棕榈酸酯和豆甾醇棕榈酸酯混合物(III)、齐墩果酸和熊果酸混合物(IV)、25(R)和 25(S)鲁斯可皂苷元混合物(V)、香草酸(VI)、对羟基桂皮酰酪胺(VII)、谷氨酸酐(VIII)、25(R)鲁斯可皂苷元-1-O- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃岩藻糖苷

收稿日期: 2004-08-21

基金项目: 江苏省“333 工程”基金资助(2000), 国家药品监督管理局科研基金资助(1998)

* 通讯作者 余伯阳 Tel: (025)85391042 E-mail: boyu@public1.ppt.js.cn

(IX)、25(R) 鲁斯可皂苷元-1-O-β-D-吡喃木糖(1→3)-β-D-吡喃岩藻糖苷(X)、25(R) 和 25(S) 鲁斯可皂苷元-1-O-[β-D-吡喃葡萄糖(1→2)][β-D-吡喃木糖(1→3)]-β-D-吡喃岩藻糖苷的混合物(XI), 其中化合物 I ~ VIII 和 X 为首次从山麦冬属植物中分得。

1 仪器与材料

XT-4 型双目镜显微熔点仪(温度未经校正); Impact-400(Nicolet)型红外光谱仪(KBr 压片); SHIMADZU 2501PC 型紫外仪; Burkert-400 和 500 型核磁共振仪; EI-MS 和 ESI-MS 用 JMS-D300 型和 Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 型质谱仪测定; Sephadex LH-20(MeOH, Pharmacia); ODS(MeOH-H₂O, Merck), 柱色谱及薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂均为分析纯。

短葶山麦冬须根 2000 年采自福建省泉州市, 经鉴定为百合科山麦冬属植物短葶山麦冬 *L. muscari* (Decn.) Bailey 的干燥须根, 模式标本存放于中国药科大学生药研究室。

2 提取与分离

短葶山麦冬干燥须根 6.5 kg, 粉碎成细粉, 95% 乙醇渗漉提取, 减压回收乙醇至干; 依次用醋酸乙酯和正丁醇萃取, 分别得到醋酸乙酯部分(Fr. 1) 85 g 和正丁醇部分(Fr. 2) 30 g。将两部分分别用硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(100:1~2:1) 和氯仿-甲醇(100:1~2:1) 分别梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 和 ODS 反复纯化, 重结晶。Fr. 1 依次得到化合物 I (35 mg)、II (56 mg)、III (10 mg)、IV (4 mg)、V (100 mg)、VI (34 mg)、VII (21 mg) 和 VIII (6 mg); Fr. 2 依次得到化合物 IX (34 mg)、X (21 mg) 和 XI (512 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色粉末, mp 57~58 °C。EI-MS m/z : 382[M]⁺, 并出现 284, 270, 256, 242; 199, 185, 171, 157, 143, 129 等递减 14 的碎片峰以及 73, 129, 185, 241 等相差 56 的含羧基碎片峰 [(CH₂)_nCOOH]⁺, 以上数据表明其具链状脂肪酸的一系列特征峰。¹H-NMR(CDCl₃) δ: 2.37(2H, t, J=7.5 Hz, CH₂COOH, H-2), 1.65(2H, m, CH₂CH₂COOH, H-3), 0.89(3H, t, J=6.6 Hz, CH₃CH₂, H-25), 根据以上数据确定该化合物为正二十五烷酸(*n*-pentacosanoic acid)。

化合物 II: 白色粉末, mp 84~85 °C。EI-MS m/z : 466[M]⁺, 并出现 284, 270, 256, 242; 185, 171,

157, 143, 129 等递减 14 的碎片峰以及 73, 129, 185, 241 等相差 56 的含羧基碎片峰 [(CH₂)_nCOOH]⁺, 以上数据表明其具链状脂肪酸的一系列特征峰。¹H-NMR(CDCl₃) δ: 2.37(2H, t, J=7.4 Hz, CH₂COOH, H-2), 1.64(2H, m, CH₂CH₂COOH, H-3), 0.89(3H, t, J=6.4 Hz, CH₃CH₂, H-31), 根据以上数据确定该化合物为正三十一烷酸(*n*-hentriacontanoic acid)。

化合物 III: 白色粉末, mp 87~88 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性(紫红色)。IR_{KBr} cm⁻¹: 3414(OH), 2914, 2849, 1741(C=O), 1463, 1382, 1265, 1178(C-O)。EI-MS m/z : 396(22%), 394(11%), 383(5%), 382(12%)。ESI-MS m/z : 670(M⁺, 12%), 668(M⁺, 8%), 397(100%), 395(44%), 383(45%), 381(14%)。¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz) 在 δ5.39(brs) 和 δ5.17~5.05 分别显示一烯氢信号, δ1.26 出现强质子信号和 δ1.03~0.69 的多处甲基峰信号, 表明该化合物为含长脂肪链的甾醇或三萜类化合物。

¹³C-NMR 上明显看到 δ29.39~28.84 的强碳峰信号, 进一步表明 III 含长脂肪链。其次在 δ139.52/122.56 和 δ137.97/129.10 处有 4 个烯碳信号, 且后两个碳信号明显较前两者弱 2/3, 分别为典型的 β-谷甾醇和豆甾醇的 C-5, 6 位双键; 同时看到该化合物中的一个有趣现象, 即在每一个碳信号后均伴随着一个强度相对较弱的碳信号, 推测 III 可能为两结构相近的化合物组成。将其与 β-谷甾醇与豆甾醇的数据进行对照, 发现 III 除长链外的碳谱数据与 β-谷甾醇和豆甾醇的数据一致, 只是在 C-3 位较 β-谷甾醇和豆甾醇向低场位移 Δ1.8, 故推测化合物 III 在 C-3 位成酯。

ESI-MS 给出分子离子峰 670[M+NH₄]⁺ 和 668[M+NH₄]⁺, 表明该混合物的相对分子质量为 652 和 650, 同时还出现 397[(M-CH₃(CH₂)₁₄COO-OH)+H]⁺ 和 395[(M-CH₃(CH₂)₁₄COO-OH)+H]⁺ 的碎片峰, 可知该化合物脂肪链部分为棕榈酸。由此确定化合物 III 的结构是以 β-谷甾醇棕榈酸酯为主、豆甾醇棕榈酸酯为次组成的混合物(β-sitosterol palmitate and stigmasterol palmitate), 其 ¹³C-NMR 数据与文献报道的化合物 I 一致^[4]。

化合物 IV: 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性(紫红色)。IR_{KBr} cm⁻¹: 3430(OH), 2927, 1709, 1689(C=O), 1461, 1257, 1028(C-O)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) 在高场区 δ 0.79, 0.80, 0.94, 0.99, 1.09, 1.15 处出现 6 个甲基单峰信号以及 δ 0.88 (3H, d, $J=6.4$ Hz), 0.93 (3H, d, $J=8.0$ Hz) 处出现两个甲基双峰信号; 在 δ 5.29 (1H, brs, H-12) 出现一烯氢以及 δ 3.24 (1H, dd, $J=4.8, 10.9$ Hz, H-3) 处的 3 位 α -氢信号, 均提示该化合物可能为五环三萜类化合物。

$^{13}\text{C-NMR}$ 显示 4 个烯碳信号, 分别为 δ 143.30, 122.42 和 δ 137.70, 125.65, 提示其分别属于齐墩果烷型和熊果烷型特征的 C-12, 13 环内双键; 另在碳谱上看到几乎在每一个碳信号后都紧跟着一个信号强度相对较弱的碳信号, 这又提示该化合物可能为两结构相近的化合物组成, 且其中一个相对含的较低; 所有这些信息均提示 IV 是由以熊果酸为主, 齐墩果酸为次组成的混合物。其 ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的齐墩果酸和熊果酸数据^[5]对照一致。同时, 将 IV 与齐墩果酸和熊果酸对照品共薄层, 其 Rf 值, 显色行为也一致, 故确定化合物 IV 的结构为齐墩果酸和熊果酸组成的混合物。

化合物 V: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应阳性 (墨绿色), 提示为甾体类化合物。ESI-MS 给出分子离子峰 $453[\text{M} + \text{Na}]^+$, 表明该化合物的相对分子质量为 430。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱在 δ 140.88 和 124.98 处有典型的 C_{5-6} 环内双键以及 δ 78.70 (C-1) 和 81.77 (C-16) 处的碳信号, 进一步的数据全归属表明该化合物与鲁斯可皂苷元的数据一致^[6]。

在与 25(R) 鲁斯可皂苷元碳谱数据比较中发现, 在 δ 17.23, 65.66, 28.11, 26.97, 26.76, 109.91 (C₂₂₋₂₇) 处多出 6 个碳信号。由于短葶山麦冬中甾体皂苷 25(R) 和 25(S) 异构体的存在, 从而产生了 F 环的化学位移差别^[2]。将其 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的以 25(R) 鲁斯可皂苷元和 25(S) 鲁斯可皂苷元为苷元的皂苷数据比较, 确定化合物 V 的结构为 25(R) 鲁斯可皂苷元和 25(S) 鲁斯可皂苷元的混合物。

化合物 VI: 无色针晶 (丙酮), mp 207~208 °C。IR、UV、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 与文献报道的香草酸一致^[7], 故确定该化合物为香草酸。

化合物 VII: 白色粉末, mp 258~261 °C。IR、UV、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 与文献一致^[8], 确定该化合物为对羟基桂皮酰酪胺 (*N-p-coumaroyltyramine*)。

化合物 VIII: 无色针晶 (甲醇)。IR $_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 401

(NH), 1 721, 1 650 (C=O), 1 418, 1 232, 1 107, 965, 717。ESI-MS 给出分子离子峰 $152[\text{M} + \text{Na}]^+$, $130[\text{M} + \text{H}]^+$, 可知该化合物的相对分子质量为 129, 表明其含 N。 $^1\text{H-NMR}$ (Pyridine- d_5 , 400 MHz) 在 δ 4.44 (1H, dd, $J=4.6, 8.9$ Hz, H-2) 有一四重峰, 说明该 H 与电负性原子以及亚甲基相连; 此外在高场区, δ 2.50~2.73 (3H, m, H-3, 4), 2.35~2.37 (1H, m, H-4) 有 2 处多重峰。 $^{13}\text{C-NMR}$ 上 δ 57.4 (C-2) 的碳可推测其与 N 相连。由 HMQC 谱可知, $\delta_{\text{C}} 57.4$ 与 $\delta_{\text{H}} 4.44$, $\delta_{\text{C}} 30.7$ (C-3) 与 $\delta_{\text{H}} 2.50\sim 2.73$, $\delta_{\text{C}} 20.4$ (C-4) 与 $\delta_{\text{H}} 2.35\sim 2.39$ 及 $\delta_{\text{H}} 2.50\sim 2.73$ 相关。此外在 δ 181.4 (C-1), 176.07 (C-5) 处有两个羰基峰, 由此确定该化合物为谷氨酸酐 (glutamin-saeure anhydride)^[9]。

化合物 IX: 白色粉末, mp 194~196 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性 (墨绿色), 提示 IX 为甾体皂苷类化合物。其 IR、ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道 Lm-2^[2] 的数据一致, 可确定化合物 IX 的结构为 25(R) ruscogenin-1-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-fucopyranoside。

化合物 X: 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性 (墨绿色), 提示为甾体皂苷类化合物。ESI-MS 给出分子离子峰: $731[\text{M} + \text{Na}]^+$, $709[\text{M} + \text{H}]^+$, 表明该化合物的相对分子质量为 708。 $^1\text{H-NMR}$ (Pyridine- d_5 , 500 MHz) 显示甾体皂苷类化合物的特征信号: δ 0.83, 1.20 处两个角甲基单峰和 δ 0.67 (3H, d, $J=4.4$ Hz), 1.04 (3H, d, $J=6.4$ Hz) 处两个甲基双峰信号以及 δ 5.56 (1H, brs) 处 C_{5-6} 位的环内烯氢信号。

$^{13}\text{C-NMR}$ 在 δ 108.75 (C-22) 和 δ 80.65 (C-16) 处分别两个连接双氧和单氧的碳信号以及在 δ 139.10 和 124.20 的 C_{5-6} 双键碳数据; 进一步的碳氢信号归属可确定该化合物的甾体皂苷元为 25(R) 鲁斯可皂苷元^[6]。且比较中发现苷元的 C-1 位向低场方向有 $\Delta 4.85$ 的苷化位移, 可确定 XI 的糖链只接在苷元的 C-1 位。

将 X 进行酸水解, 在 HPTLC 上可检出木糖和岩藻糖。在 $^{13}\text{C-NMR}$ 上可观察到两个端基碳信号 δ 106.53 和 101.72, 以及其分别对应的端基氢信号为 δ 5.22 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1') 和 4.72 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''); 结合其分子离子峰 731 的二级质谱 (ESI-MS²) 数据 $599[(\text{M}-132) + \text{Na}]^+$, 可确定木糖处于糖链末端, 即岩藻糖连于苷元的 C-1 位上。

在碳谱糖区信号中除去木糖的数据(δ 106.53、74.97、77.65、70.54、66.68, $C_{1'-5'}$), 则剩下岩藻糖的数据为(δ 101.72、74.97、84.30、74.18、70.54、16.72, $C_{C1'-6'}$), 与 methyl fucopyranside 数据^[10]对照, 可知岩藻糖的 C-3' 位向低场位移 Δ 10.30, 则木糖连在岩藻糖的 C-3' 位, 故确定化合物 X 的结构为 (25R) ruscogenin-1-O- β -D-xylopyranosyl (1 \rightarrow 3)- β -D-fucopyranoside, 与文献报道 Lm-4^[11] 其中 25(R) 构型的数据一致, 为首次从该植物中得到的其中一种单一构型的化合物, 原文献报道为 25(R) 和 25(S) 异构体的混合物。

化合物 XI: 白色粉末, mp 293~294 $^{\circ}$ C, Liebermann-Burchard 反应阳性(墨绿色), 提示 XI 为一甾体皂苷类化合物。IR、HRFABMS、 1 H-NMR、 13 C-NMR 数据与文献^[2]报道的 Lm-3 一致, 可确定化合物 XI 的结构为 25(R) 和 25(S) ruscogenin-1-O- $[\beta$ -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2)]- $[\beta$ -D-xylopyranosyl (1 \rightarrow 3)]- β -D-fucopyranoside 的混合物。

4 讨论

4.1 通过对山麦冬属和沿阶草属植物化学成分的高压液相色谱(HPTLC)鉴别可知^[12], 两者的区别在于前者不含高异黄酮, 后者含高异黄酮(脂溶性成分)。通过对短葶山麦冬脂溶性(醋酸乙酯部位, 即 Fr. 1)化学成分的研究, 未发现高异黄酮类成分, 进一步证实了 HPTLC 鉴别两属植物的结果; 而对于高异黄酮的缺失, 是否影响了其作为麦冬替代品的疗效以及该类成分的药理活性, 还有待进一步研究和探讨。

4.2 从短葶山麦冬中分出的对羟基桂皮酰酯胺, 与从麦冬中分得的化合物 IV^[13] 为同一种类型的化合物, 可见这两属植物除了共同含有的皂苷类成分外, 也含其他相似或相近的成分。研究表明, 从蒺藜科蒺藜植物刺蒺藜^[14] 中分得的该类化合物, 具有良好免疫增强活性。虽然目前的工作尚未涉及到该类成分的活性检测, 但有理由讲, 该类化合物也为山麦冬属植物传统的增强免疫活性的重要组成部分。

4.3 对短葶山麦冬和其主流商品麦冬的系统化学成分研究可知^[15], 在麦冬中分得的化合物构型无论对于甾体皂苷类或其他类化合物而言, 主要是单一

构型的化合物; 而在短葶山麦冬中化合物则多以异构体混合物的形式存在, 这可能与这两种植物中酶的类型有一定的关系。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 1995.
- [2] Yu B Y, Hirai Y, Sholi J, et al. Comparative studies on the constituents of *Ophiopogon* tuber and its congeners. VI. Studies on the constituents of the subterranean part of *Liriope spicata* var. *prolifera* and *L. muscari* (1) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(7): 1931-1935.
- [3] Wu T, Yu B Y, Cheng Z H, et al. Quantitative determination of the main saponin content in Hubei *Liriope spicata* var. *prolifera* by HPLC-ELSD [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(3): 175-177.
- [4] Sun H X, Ye Y P, Yang K. Studies on the chemical constituents in *Radix Astilbes hinensis* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2002, 27(10): 751-754.
- [5] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry: NMR Analysis* (分析化学手册: 核磁共振分析) [M]. Vol 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999: 901.
- [6] Watanabe Y, Sanada S, Ida Y, et al. Comparative studies on the constituents of *Ophiopogon* tuber and its congeners. I. Studies of the constituents of the subterranean part of *Liriope platyphylla* Wang et Tang (1) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(6): 1980-1990.
- [7] Yin Z Q, Ye W C, Zhao S X. Studies on chemical constituents from *Hypericum perforatum* of China origin [J]. *J Chin Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2002, 33(4): 277-279.
- [8] Zhao G X, Hui Y H, Rupprecht J K, et al. Additional bioactive compounds and trilobacin, a novel highly cytotoxic acetogenin from the bark of *Asimina triloba* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(3): 347-356.
- [9] Kollonitsch J, Rosegay A. Reactions in strong acids: glutamic anhydride [J]. *Chem Ind (London)*, 1964(45): 1867.
- [10] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry: NMR Analysis* (分析化学手册: 核磁共振分析) [M]. Vol 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [11] Yu B Y, Xu G J, Sholi J, et al. Chemical constituents from *Liriope spicata* var. *prolifera* and *L. muscari* (II) [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1989, 19: 296.
- [12] Tang X Q, Cheng Z H, Yu B Y, et al. Quantitative and qualitative analyzing the constituents of *Ophiopogon japonicus* by TLC and UV [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 24(7): 390-393.
- [13] Kaneda N, Nakanishi H, Kuraishi T, et al. Studies on the components of *Ophiopogon* roots (China) [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1983, 103(11): 1133-1139.
- [14] Liu J, Cheng H S, Xu Y X, et al. Studies on chemical constituents of *Tribulus terrestris* L. [J]. *Acad J Second Mil Med Univ* (第二军医大学学报), 2003, 24(2): 221-222.
- [15] Cheng Z H. Studies on active constituents of *Mitragyna inermis* and *Ophiopogon japonicus* with its congener [A]. *Ph. D Dissertation of China Pharmaceutical University* (中国药科大学博士学位论文) [D]. Nanjing, 2003.