

黑老虎的化学成分及药理作用研究进展

舒永志, 成亮*, 杨培明

上海医药工业研究院 中药部, 上海 200040

摘要: 黑老虎为我国民间药用植物, 分布广泛, 主要含有木脂素和三萜类化合物。近年来研究证明其具有抗肿瘤、抗病毒、抗炎、抗 HIV 等广泛的药理活性。现对近 25 年来黑老虎在化学成分及药理作用方面的研究进展进行综述, 为黑老虎的进一步研究开发提供依据。

关键词: 黑老虎; 木脂素; 三萜; 抗癌活性; 抗 HIV 活性

中图分类号: R282.71 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2011)04-0805-09

Advances in studies on chemical constituents in *Kadsura coccinea* and their pharmacological activities

SHU Yong-zhi, CHENG Liang, YANG Pei-ming

Department of Chinese Materia Medica, Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 200040, China

Key words: *Kadsura coccinea* (Lem.) A. C. Smith; lignans; triterpenes; anticancer activity; anti-HIV activity

黑老虎为五味子科南五味子属植物冷饭团 *Kadsura coccinea* (Lem.) A. C. Smith 的根和蔓茎, 别名过山龙、钻地风等, 主要分布于我国江西、湖南、福建、广西、四川、云南等地。味辛、微苦, 性温。具有行气止痛、散瘀通络的功效, 主要用于治疗风湿痹痛、跌打损伤、胃病及妇科病等^[1]。现代医学研究表明黑老虎具有抗氧化^[2]、抗肿瘤^[3]、抗病毒^[4]、抗肝纤维化^[5]等作用。近年来, 随着对其化学成分、药理活性等方面研究的逐步展开, 发现其活性成分丰富, 在抗肿瘤、抗病毒等方面显示出重要的潜在药用价值。本文就近 25 年内黑老虎在化学成分和药理作用方面的研究成果进行综述。

1 化学成分

在 1985 年以前几乎没有关于黑老虎化学成分方面的文献报道, 在此之后, 国内外学者对黑老虎的化学成分进行了一系列研究, 已经发现的化学成分主要包括木脂素类和三萜类, 其次还有单萜类、倍半萜类、甾体类、氨基酸等成分, 其中黑老虎中的木脂素类和三萜类化合物是近年来的研究热点。

1.1 木脂素类成分

木脂素及其衍生物是从黑老虎中分离得到的主要化学成分之一, 到目前为止, 已得到的木脂素类化合物主要为联苯环辛二烯型木脂素类, 此外还有

少量的芳基萘型和二苄基丁烷型木脂素类。

1.1.1 联苯环辛二烯木脂素 黑老虎中的联苯环辛二烯木脂素基本母核为联苯环辛二烯 (图 1-I)。由于联苯旋转受阻, 引起分子的立体异构, 因此联苯环辛二烯木脂素分为联苯 *S* 和 *R* 构型两个系列 (图 1-II、III), 加上分子中可存在其他手性中心, 故此类型化合物的立体异构较多, 其中的八元环构象多为扭曲的船椅式 (TBC, 图 1-IV), 部分为扭曲的船式 (TB, 图 1-V)^[6]。

此外, 在黑老虎中还发现一些 6, 9 氧桥联苯环辛二烯 (图 1-VI) 和螺苯联苯环辛二烯亚类型的木脂素类成分。螺苯联苯环辛二烯木脂素是在联苯环辛二烯木脂素的基础上, 以 C-16 为中心, 与其他含氧取代基形成一个新的呋喃环, 同时存在含 C-16 的一个芳环烯酮化。从黑老虎中分得的此类化合物中的螺环, 多数由 C-14 与 C-16 的含氧取代基形成。芳环的烯酮化有 $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -二烯酮和 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -二烯酮两种形式 (图 1-VII、VIII)^[6]。

目前已报道从黑老虎中分离并鉴定的联苯环辛二烯型木脂素类成分有 49 个, 本文将其归为三大类, 即常见联苯环辛二烯型、螺苯联苯环辛二烯型和 6, 9 氧桥联苯环辛二烯型木脂素类, 具体结构见图 2 和表 1。

收稿日期: 2010-08-12

基金项目: 国家“重大新药创制”科技重大专项资助 (2009ZX09301-007)

作者简介: 舒永志 (1986—), 男, 重庆人, 硕士, 主要从事天然药物化学研究。Tel: (021)62790148 E-mail: shuyongzhi1986@163.com

*通讯作者 成亮 Tel: (021)62790148 E-mail: solocheng@163.com

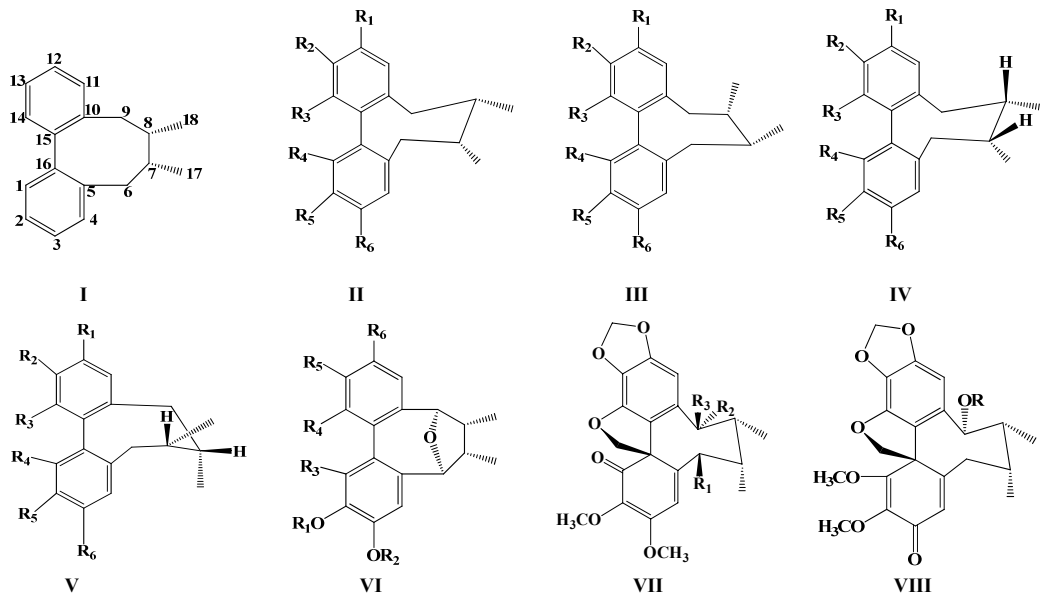


图 1 黑老虎中联苯环辛二烯型木脂素的结构类型

Fig. 1 Structural skeletons and conformations of dibenzocyclooctadiene lignans in *K. coccinea*

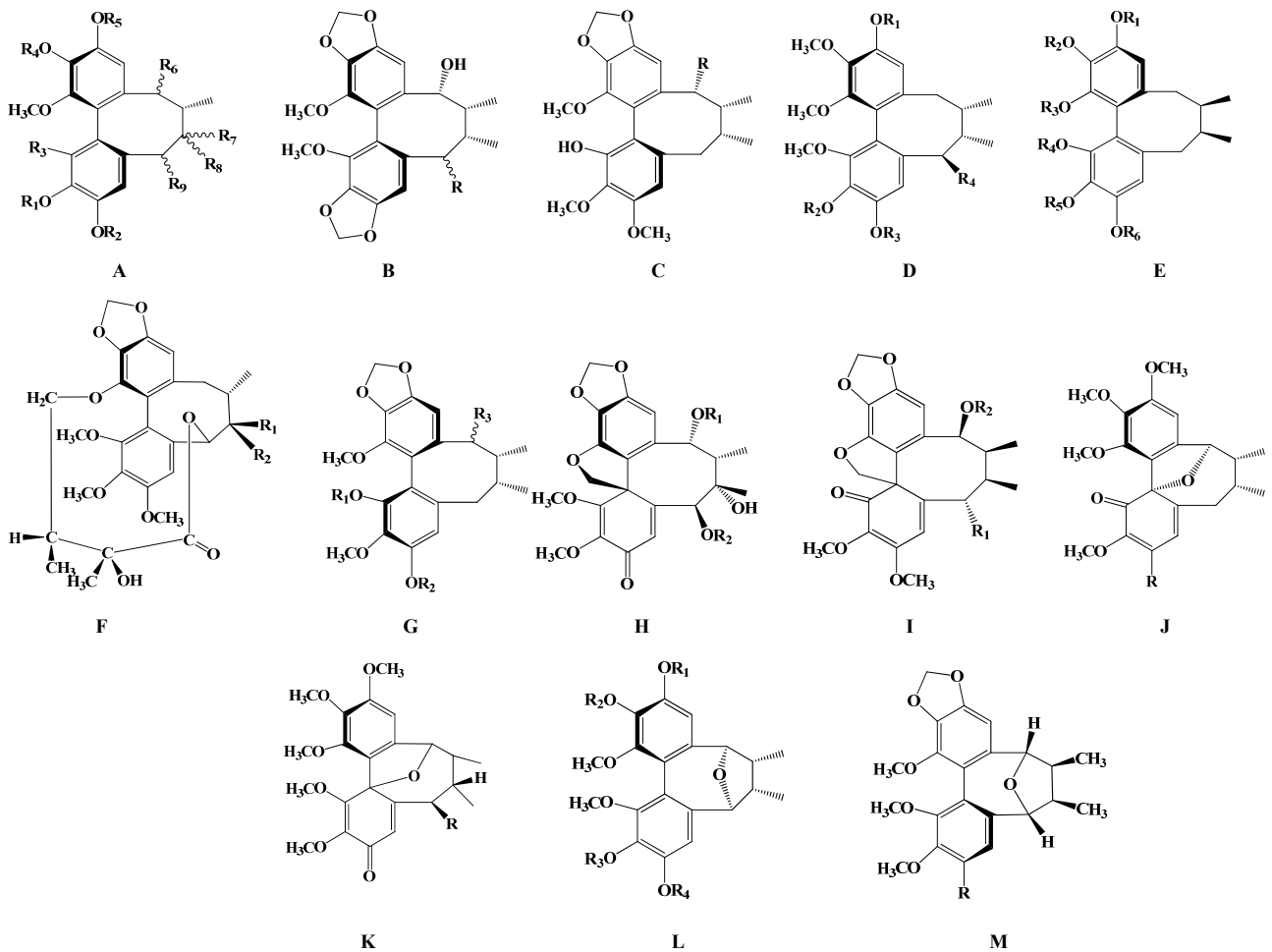


图 2 黑老虎中常见联苯环辛二烯型、螺苯呋喃型联苯环辛二烯型和 6,9 氧桥联苯环辛二烯型木脂素类化合物骨架

Fig. 2 Skeletons of dibenzocyclooctadiene, spirobenzofuranoid dibenzocyclooctadiene, and 6,9-oxygen bridged dibenzocyclooctadiene lignanoids in *K. coccinea*

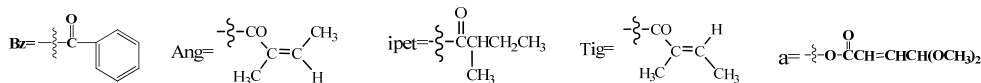
表 1 从黑老虎中分离得到的常见联苯环辛二烯型、螺苯吡喃型联苯环辛二烯型和 6,9 氧桥联苯环辛二烯型木脂素类化合物

Table 1 Dibenzocyclooctadiene, spirobenzofuranoid dibenzocyclooctadiene, and 6,9-oxygen bridged dibenzocyclooctadiene lignanoids isolated from *K. coccinea*

序号	化合物名称	骨架	取代基	文献
1	kadsuralignan A	A	R ₁ =CH ₃ , R ₃ =OCH ₃ , R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₆ =α-OH, R ₂ =R ₇ =H, R ₈ =CH ₃ , R ₉ =β-H	7
2	kadsuralignan B	A	R ₁ =R ₂ =CH ₃ , R ₃ =OCH ₃ , R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₆ =α-OAc, R ₇ =α-OH, R ₈ =β-CH ₃ , R ₉ =β-OAc	7
3	戈米辛 R	A	R ₁ +R ₂ =R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₃ =OCH ₃ , R ₆ =α-H, R ₇ =H, R ₈ =CH ₃ , R ₉ =β-OH	7
4	schizanrin F	A	R ₁ =R ₂ =CH ₃ , R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₃ =OCH ₃ , R ₆ =α-OAc, R ₇ =OH, R ₈ =CH ₃ , R ₉ =β-OBz	7
5	schizanrin H	A	R ₁ =R ₂ =R ₄ +R ₅ =CH ₃ , R ₃ =OCH ₃ , R ₆ =α-OAc, R ₇ =OH, R ₈ =CH ₃ , R ₉ =β-OBz	7
6	kadsuralignan I	A	R ₁ =R ₂ =CH ₃ , R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₃ =OAng, R ₆ =α-OH, R ₇ =R ₉ =H, R ₈ =α-CH ₃	8
7	kadsuralignan J	A	R ₁ =R ₂ =CH ₃ , R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₃ =OTig, R ₆ =α-OH, R ₇ =R ₉ =H, R ₈ =α-CH ₃	8
8	kadsuralignan K	A	R ₁ =R ₂ =CH ₃ , R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₃ =OBz, R ₆ =α-OH, R ₇ =R ₉ =H, R ₈ =α-CH ₃	8
9	schisantherin L	A	R ₁ +R ₂ =R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₃ =OCH ₃ , R ₆ =α-OH, R ₇ =H, R ₈ =α-CH ₃ , R ₉ =β-OAng	9
10	schisantherin M	A	R ₁ +R ₂ =R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₃ =OCH ₃ , R ₆ =α-OTig, R ₇ =H, R ₈ =α-CH ₃ , R ₉ =β-OAng	9
11	schisantherin N	A	R ₁ +R ₂ =R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₃ =OCH ₃ , R ₆ =α-OAng, R ₇ =H, R ₈ =α-CH ₃ , R ₉ =β-OAng	9
12	acetylschisantherin L	A	R ₁ +R ₂ =R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₃ =OCH ₃ , R ₆ =α-OAc, R ₇ =OAc, R ₈ =α-CH ₃ , R ₉ =β-OAng	9
13	acetylepigomisin R	A	R ₁ +R ₂ =R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₃ =OCH ₃ , R ₆ =R ₇ =H, R ₈ =α-CH ₃ , R ₉ =α-OAc	10
14	isovaleroylbinankadsurin A	A	R ₁ =R ₂ =CH ₃ , R ₃ =R ₇ =R ₉ =H, R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₆ =α-Oipet, R ₈ =α-CH ₃	10
15	kadsuralignan J	A	R ₁ =R ₂ =CH ₃ , R ₃ =Oipet, R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₆ =α-OH, R ₇ =R ₉ =H, R ₈ =α-CH ₃	10
16	binankadsurin A	A	R ₁ =R ₂ =CH ₃ , R ₃ =OH, R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₆ =α-OH, R ₇ =R ₉ =H, R ₈ =α-CH ₃	10
17	9-(2-butenic acid-4,4-dimethoxy)-angeloylbinankadsurin A	A	R ₁ =R ₂ =CH ₃ , R ₃ =OH, R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₆ =β-a, R ₇ =R ₉ =H, R ₈ =α-CH ₃	11
18	kadsuralignan H	A	R ₁ +R ₂ =R ₄ +R ₅ =CH ₂ , R ₃ =OCH ₃ , R ₆ =R ₇ =H, R ₈ =α-CH ₃ , R ₉ =α-OH	12
19	schisantherin P	B	R=α-OH	13
20	schisantherin Q	B	R=O	13
21	acetylbinankadsurin A	C	R=OAc	14
22	benzoylisogomisin O	D	R=CH ₃ , R ₂ +R ₃ =CH ₂ , R ₄ =OBz	15
23	戈米辛 J	D	R ₁ =H, R ₂ =CH ₃ , R ₃ =H, R ₄ =H	15
24	去氧五味子素	E	R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ =R ₅ =R ₆ =CH ₃	15
25	R-五味子丙素	E	R ₁ +R ₂ =R ₅ +R ₆ =CH ₂ , R ₃ =R ₄ =CH ₃	15
26	戈米辛 M ₂	E	R ₁ =R ₂ =R ₃ =CH ₃ , R ₄ =H, R ₅ +R ₆ =CH ₂	15
27	冷饭团素	E	R ₁ +R ₂ =CH ₂ , R ₄ =R ₅ =R ₆ =CH ₃ , R ₃ =Ang	15
28	kadsuranin	E	R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ =CH ₃ , R ₅ +R ₆ =CH ₂	15
29	异南五味子木脂宁	E	R ₁ +R ₂ =CH ₂ , R ₃ =R ₄ =R ₅ =R ₆ =CH ₃	15
30	gomisin D	F	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =OH	15
31	戈米辛 E	F	R ₁ =H, R ₂ =CH ₃	15
32	kadsuralignan E	G	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =H, R ₃ =β-OH	16
33	schisantherins O	G	R ₁ =H, R ₂ =CH ₃ , R ₃ =α-OAc	9
34	kadsulignan E	H	R ₁ =Bz, R ₂ =Ac	8
35	kadsulignan F	H	R ₁ =Ac, R ₂ =Ang	8
36	interiorin	H	R ₁ =Ang, R ₂ =H	12
37	isovaleroyl oxokadsurane	I	R ₁ =H, R ₂ =ipet	17
38	丙酰基氧代南五味子烷	I	R ₁ =H, R ₂ =C ₂ H ₅ CO-	17
39	乙酰基氧代南五味子烷	I	R ₁ =H, R ₂ =Ac	17
40	苯甲酰基氧代南五味子烷	I	R ₁ =H, R ₂ =Bz	17

续表 1

序号	化合物名称	骨架	取代基	文献
41	异戊酰氧代南五味子醇	I	R ₁ =OH, R ₂ =ipet	17
42	kadsuralignan D	J	R=OCH ₃	16
43	kadsulignan A	K	R=H	18
44	kadsulignan B	K	R=OAc	18
45	kadsulignans L	L	R ₁ +R ₂ =CH ₂ , R ₃ =R ₄ =CH ₃	3
46	kadsulignans M	L	R ₁ +R ₂ =CH ₂ , R ₃ =CH ₃ , R ₄ =H	3
47	kadsulignans N	L	R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ =CH ₃	3
48	5,8-环氧-6,7-二甲基-2',3', 2'',3''-二亚甲二氧基-4',1''- 二甲氧基-1,2,3,4-二苯并- 1,3-环辛二烯	L	R ₁ +R ₂ =R ₃ +R ₄ =CH ₂	3
49	新南五味子木脂宁	M	R=OCH ₃	14



1.1.2 其他类型木脂素 主要为芳基萘型木脂素 kadsuralignan C (50)^[7,12]、kadsuralignans H (51)^[8] 和二苊基丁烷型木脂素 kadsuralignan G (52)^[12], 具体结构见图 3。

1.2 三萜类成分

三萜类化合物是黑老虎中另一类重要的成分。目前在黑老虎中发现的三萜类化合物有羊毛甾烷

型、环阿屯烷型、kadlongilactone 型以及降三萜类。

1.2.1 羊毛脂烷型三萜化合物 此类化合物在黑老虎的三萜类化合物中最为普遍, 目前从黑老虎中分得此类化合物见图 4 和表 2。另外, 化合物 64 被错误的命名为 seco-coccinic acid F^[19], 经考证其名称应为 kadsuracoccinic acid C^[20]。

1.2.2 环阿屯烷型三萜化合物 从黑老虎中分离

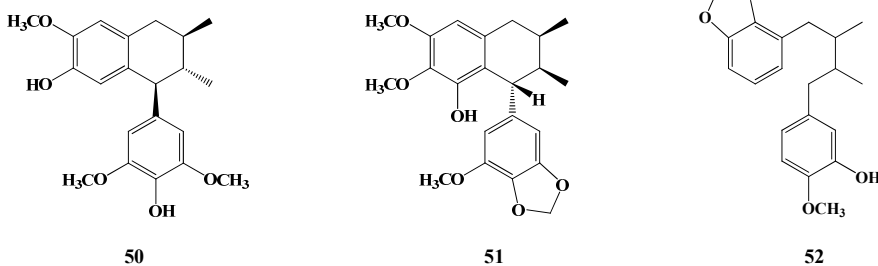


图 3 黑老虎中其他类型木脂素类成分结构

Fig. 3 Structures of other types of lignanoids in *K. coccinea*

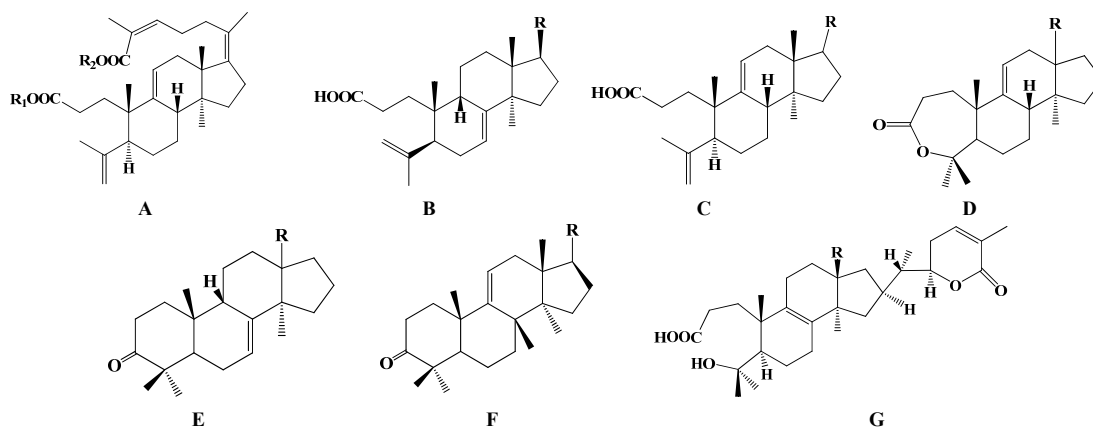


图 4 黑老虎中羊毛脂烷型三萜类成分化合物骨架

Fig. 4 Skeletons of lanostane triterpenoids in *K. coccinea*

表 2 从黑老虎中分出的羊毛脂烷型三萜类化合物
Table 2 Lanostane triterpenoids isolated from *K. coccinea*

序号	化合物名称	骨架	取代基	文献
53	2-methyl formate-25-carboxy-kadsuracoccinic acid A	A	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =H	3
54	2,25-di-methyl formate-kadsuracoccinic acid A	A	R ₁ =R ₂ =CH ₃	3
55	kadsuracoccinic acid A	A	R ₁ =R ₂ =H	3,20
56	seco-coccinic acid A	B		19
57	seco-coccinic acid B	B		19
58	seco-coccinic acid C	B		19
59	seco-coccinic acid D	B		19
60	seco-coccinic acid E	B		19
61	seco-coccinic acid F	B		10
63	kadsuracoccinic acid B	C		20
64	kadsuracoccinic acid C	C		19, 20
65	南五味子酸	C		20, 21
66	micranoic acid A	C	R=O	20
62	coccinilactone A	D		19
67	coccinilactone B	D		22
68	coccinone A	E		22
69	coccinone B	E		22
70	20(R),24(E)-3-酮-9β-羊毛甾-7,24-二稀-26-乌苏酸	E		10
71	coccinone C	F		22
72	coccinone D	F		22
73	黑老虎酸	F		21
74	kadcoccolactone R	G	R=CH ₃	23

得到的该类化合物见图 5 和表 3。

1.2.3 Kadlongilactone 型三萜类化合物 从黑老虎中分离得到的此类化合物见图 6 和表 4。

1.2.4 降三萜类化合物 2008 年 Gao 等^[26]从黑老虎第一次分得了 10 个降三萜化合物。具体结构见图 7 和表 5。

1.3 倍半萜类成分

李贺然^[12]从黑老虎中分得 5 个倍半萜成分,分别为 cedrelanol、isodonsesquitin A、kadsuraenol、allospathulenol 和 naphthalene。

1.4 其他类成分

李顺祥^[27]对黑老虎中氨基酸及微量元素进行了分析,分得 14 种氨基酸,人体必需氨基酸占 37.87%。王楠等^[28]从黑老虎中分得了 24ξ-*n*-丙基-

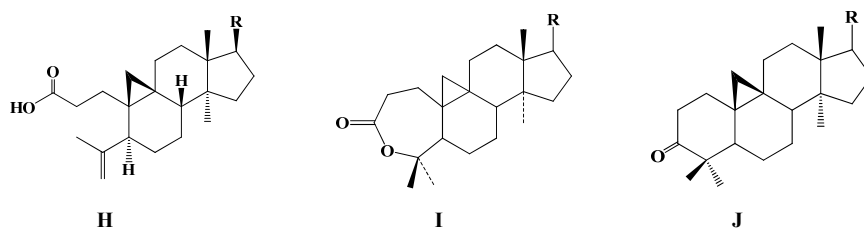


图 5 黑老虎中环阿屯烷型三萜类成分化合物骨架

Fig. 5 Skeletons of cycloartane triterpenoids in *K. coccinea*

表 3 从黑老虎中分出的环阿屯烷型三萜类成分化合物

Table 3 Cycloartane triterpenoids isolated from *K. coccinea*

序号	化合物名称	骨架	取代基	文献
75	coccinetane A	H		24
76	coccinetane B	H		24
77	coccinetane C	H		24
78	coccinetane D	H		24
79	coccinetane E	H		24
80	coccinetane F	H		24
81	coccinetane G	H		24
82	coccinetane H	H		24
83	kadsudilactone	I		25
84	kadsuphilactone Q	I		23
85	24-亚甲基环木菠萝烯酮	J		21
86	heteroclic acid	J		23
87	schisandronic acid	J		23

胆甾-3-酮、豆甾-5-烯-7-羰基-3β-醇、豆甾-5-烯-3β, 7α-二醇、clovane-2β, 9α-diol、美国茶叶花素、正丁基-β-D-吡喃果糖苷、香草酸、香草醛、原儿茶酸、莽草酸、β-谷甾醇和胡萝卜苷。彭富全等^[29]采用 GC-MS 联用技术, 从黑老虎挥发油中分离出 151 种化学成分, 鉴定出其中的 45 个, 占挥发油总量的 64.56%, 其中质量分数在 1% 以上的有 18 个。

2 药理作用

2.1 抗癌活性

Gao 等^[25]发现从黑老虎分得的 kadlongilactone A、kadlongilactone B 对 K562、Bel-7402、A549 具有显著的细胞毒性, IC₅₀ 分别小于 0.1、0.1 和 1.0 μmol/L。李贺然^[3]从黑老虎根中分得 3 个三萜化合物 kadsuracoccinic acid A、2-methyl formate-

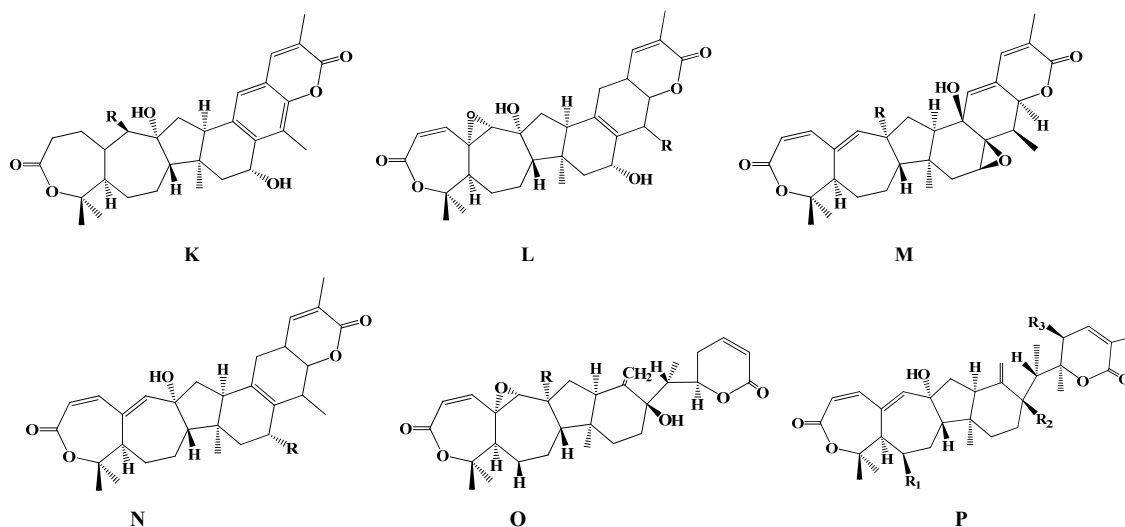


图 6 黑老虎中 kadolongilactone 型三萜类成分化合物结构

Fig. 6 Structures of kadolongilactone triterpenoids in *K. coccinea*

表 4 从黑老虎中分出的 kadolongilactone 型三萜类成分化合物

Table 4 Kadolongilactone triterpenoids isolated from *K. coccinea*

序号	化合物名称	骨架	取代基	文献
88	kadcocciactone K	K	R=OCH ₃ , $\Delta^{1(10)}$	23
89	kadcocciactone L	K	R=H, Δ^{19}	23
90	kadcocciactone M	L	R=CH ₃ , Δ^{18} , Δ^{20}	23
91	kadcocciactone N	L	R= β -CH ₃	23
92	kadcocciactone O	M	R=OH	23
93	kadolongilactone A	N	R= α -OH, β -H	23
94	kadolongilactone B	N	R=O	23
95	kadolongilactone D	N	R= β -OH, α -H	23
96	kadcocciactone P	O	R=OH	23
97	longipedactone B	P	R ₁ =R ₂ =R ₃ =H	23
98	longipedactone C	P	R ₁ =R ₃ =H, R ₂ =OH	23
99	longipedactone A	P	R ₁ =R ₃ =H, $\Delta^{16(17)}$	23
100	longipedactone E	P	R ₁ =H, R ₃ =OH, $\Delta^{16(17)}$	23
101	longipedactone F	P	R ₁ =OH, R ₃ =H, $\Delta^{16(17)}$	23

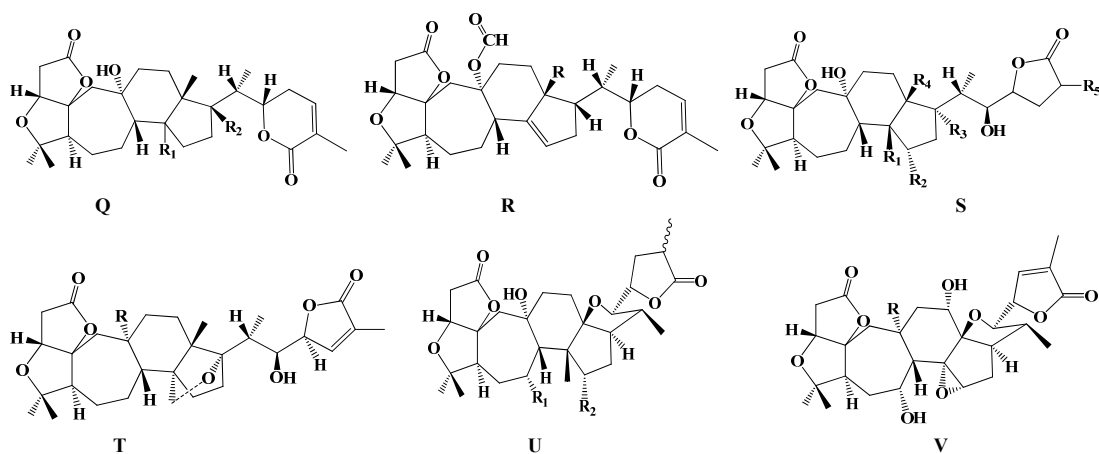


图 7 黑老虎中降三萜类成分化合物结构

Fig. 7 Structures of nortriterpenoids in *K. coccinea*

表 5 从黑老虎中分出的降三萜类成分化合物
Table 5 Nortriterpenoids isolated from *K. coccinea*

序号	化合物名称	骨架	取代基	文献
102	kadcoccolactone A	Q	R ₁ = α -CH ₃ , R ₂ =OH	26
103	kadcoccolactone B	Q	R ₁ = β -OH, R ₂ =H	26
104	kadcoccolactone C	Q	R ₁ = α -CH ₂ OH, R ₂ =H	26
105	kadcoccolactone D	R	R=CH ₃	26
106	kadcoccolactone E	S	R ₃ =H, R ₄ =CH ₃ , R ₅ =CH ₃ , $\Delta^{14(15)}$	26
107	kadcoccolactone F	S	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =OAc, R ₅ = β -CH ₃ , $\Delta^{13(17)}$	26
108	kadcoccolactone G	T	R=OH	26
109	kadcoccolactone H	U	R ₁ =OAc, R ₂ =OH	26
110	kadcoccolactone I	U	R ₁ =OH, R ₂ =OAc	26
111	kadcoccolactone J	V	R=OH	26

25-carboxy-kadsuracoccinic acid A 和 2,25-di-methyl formate-kadsuracoccinic acid A, 通过抗癌活性实验表明, 均显示出显著抗人肺癌细胞株 A549 的活性, IC₅₀ 分别为 1.2、1.45 和 4.7 $\mu\text{mol/L}$ 。Wang 等^[19]从黑老虎中分得 seco-coccinic acid A、seco-coccinic acid B、seco-coccinic acid C 和 seco-coccinic acid E, 发现它们均能显著抑制人白血病 HL-60 细胞增殖, GI₅₀ 为 6.8~42.1 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.2 抗 HIV 活性

Liu 等^[4]从黑老虎种子中分离出木脂素 kadsulignan M, 发现其具有显著的抗 HIV 活性, 其 IC₅₀ 为 1.19×10^{-4} mol/L, EC₅₀ 为 6.03×10^{-6} mol/L。

2.3 NO 释放抑制作用

李贺然等^[11]从黑老虎中分得木脂素类化合物 angeloylbinankadsurin A, 发现其能显著抑制 RAW246.7 细胞 NO 的产生, 推测该化合物可能具有一定的抗炎活性。李贺然等^[12]还发现从黑老虎中分得的 4-芳基四氢萘木脂素类化合物 kadsuralignan C 和愈创木烷类倍半萜类化合物 allospathulenol 在 10 $\mu\text{g/mL}$ 时有较强的 NO 产生抑制活性, 抑制率高于 75%, 其 IC₅₀ 分别为 21.2、20.4 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.4 保肝作用

朱树凡^[30]和屈克义等^[31]均采用黑老虎对大鼠四氯化碳所致肝损伤的保护作用进行了初步研究, 实验证明黑老虎有较好的降酶、保护肝细胞和抗肝纤维化作用。屈克义等^[32]进一步证明黑老虎的降酶、保护肝细胞和抗肝纤维化作用与其抗脂质过氧化作用有关。Ninh 等^[10]发现从黑老虎中分得的 acetylepigomisin R、isovaleroylbinankadsurin A 和

binankadsurin A 具有保护叔丁基过氧化氢所致大鼠肝损伤的作用, ED₅₀ 分别为 135.7、26.1、79.3 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.5 抗氧化作用

Sun 等^[2]采用 DPPH 法考察了黑老虎果实提取物中的花青素和多酚类成分的抗氧化作用, 抗氧化能力: 果皮总多酚提取物 > 花色素提取物 > 果肉多酚提取物。

3 结语

黑老虎具有悠久的民间用药历史, 关于其化学成分的研究较晚。随着对黑老虎化学成分研究的不断深入, 其现代药理研究也取得了较大进展, 特别是黑老虎中的木脂素、三萜等活性成分在抗 HIV 和抗肿瘤等方面的作用尤引人关注。今后, 在对已知活性成分深入研究的基础上, 需要进一步明确其在体内的作用机制, 以阐明其药效物质基础, 并建立稳定可靠的质量控制标准, 为该植物的进一步开发利用提供必要的科学依据。

参考文献

- [1] 胡熙明, 张文康, 朱庆生, 等. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] Sun J, Yao J Y, Huang S X, et al. Anti-oxidant activity of polyphenol and anthocyanin extracts from fruits of *Kadsura coccinea* (Lem.) A. C. Smith [J]. *Food Chem*, 2009, 117(2): 276-281.
- [3] 李贺然. 新型羊毛甾烷类化合物、其制备方法及其抗癌用途 [P]. 中国专利: CN 101607886A, 2009-12-23.
- [4] Liu J S, Li L. Kadsulignans L-N, three dibenzocyclooctadiene lignans from *Kadsura coccinea* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(1): 241-245.

- [5] 李文胜, 陈 骏, 文家萍, 等. 冷饭团对实验性肝纤维化的防治作用及其机制 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(6): 200-201.
- [6] 陈业高, 张 燕. 五味子科植物木脂素成分的波谱特征 [J]. 云南师范大学学报, 2000, 20(5): 46-49.
- [7] Li H R, Feng Y L, Yang Z G, *et al.* New lignans from *Kadsura coccinea* and their nitric oxide inhibitory activities [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(7): 1022-1025.
- [8] Li H R, Wang L Y, Yang Z G, *et al.* Kadsuralignans H-K from *Kadsura coccinea* and their nitric oxide production inhibitory effects [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(12): 1999-2002.
- [9] Liu J S, Li L. Schisantherins L-O and acetylschisantherin L from *Kadsura coccinea* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(5): 1293-1296.
- [10] Ninh K B, Bui V T, Phan V K, *et al.* Dibenzocyclooctadiene lignans and lanostane derivatives from the roots of *Kadsura coccinea* and their protective effects on primary rat hepatocyte injury induced by *t*-butyl hydroperoxide [J]. *Planta Med*, 2009, 75(11): 1253-1257.
- [11] 李贺然, 季 改. 联苯环辛烯类木脂素 [P]. 中国专利: CN 101555242, 2009-05-05.
- [12] 李贺然. 黑老虎及胡桃枝皮的化学成分研究 [D]. 北京: 协和医科大学, 2006.
- [13] Liu J S, Li L. Schisantherins P and Q, two lignans from *Kadsura coccinea* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(4): 1009-1011.
- [14] Li L N, Qi X J, Ge D L, *et al.* Neokadsuranin, a tetrahydrofuranoid dibenzocyclooctadiene lignan from stems of *Kadsura coccinea* [J]. *Planta Med*, 1988, 54(1): 45-46.
- [15] Li L N, Xue H, Tan R, *et al.* Dibenzocyclooctadiene lignans from roots and stems of *Kadsura coccinea* [J]. *Planta Med*, 1985, 51(4): 297-300.
- [16] Li H R, Feng Y L, Yang Z G. New lignans from *Kadsura coccinea* and their nitric oxide inhibitor activities [J]. *Heterocycles*, 2006, 68(6): 1259-1265.
- [17] Li L N, Xue H. Dibenzocyclooctadiene lignans possessing a spirobenzofuranoid skeleton from *Kadsura coccinea* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(8): 2730-2732.
- [18] Liu J S, Li L, Yu H G. Kadsulignan A and B, two novel lignans from *Kadsura coccinea* [J]. *Can J Chem*, 1989, 67(4): 682-684.
- [19] Wang N, Li Z L, Song D D, *et al.* Lanostane-type triterpenoids from the roots of *Kadsura coccinea* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(6): 990-994.
- [20] Li H R, Wang L Y, Syohei M, *et al.* Kadsuracoccinic acids A-C, ring-A seco-lanostane triterpenes from *Kadsura coccinea* and their effects on embryonic cell division of *Xenopus laevis* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(4): 739-741.
- [21] Li L N, Xue H. Triterpenoids from roots and stems of *Kadsura coccinea* [J]. *Planta Med*, 1986, 52(6): 492-493.
- [22] Wang N, Li Z L, Li D Y, *et al.* Five new triterpenoids from the roots of *Kadsura coccinea* [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(7): 1413-1418.
- [23] Gao X M, Pu J X, Xiao W L, *et al.* Kadcoccolactones K-R, triterpenoids from *Kadsura coccinea* [J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(51): 11673-11679.
- [24] Sy L K, Brown G D. Novel seco-cycloartanes from *Kadsura coccinea* and the assisted autoxidation of a tri-substituted alkene [J]. *Tetrahedron*, 1999, 55(1): 119-132.
- [25] Ran R, Xue H, Li L N. Kadsulactone and kadsudilactone, two new triterpenoid lactones from *Kadsura species* [J]. *Planta Med*, 1991, 57(1): 87-88.
- [26] Gao X M, Pu J X, Huang S X, *et al.* Kadcoccolactones A-J, triterpenoids from *Kadsura coccinea* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(7): 1182-1188.
- [27] 李顺祥. 冷饭团的氨基酸及微量元素测定 [J]. 湖南中医杂志, 1996, 12(6): 48.
- [28] 王 楠, 李占林, 华会明. 黑老虎根化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 195-197.
- [29] 彭富全, 邓慧怡. 黑老虎挥发油成分的 GC-MS 分析 [J]. 现代食品与药品杂志, 2006, 16(4): 6-8.
- [30] 朱树凡. 中药冷饭团对四氯化碳致大鼠实验性肝损伤的保护作用观察 [J]. 中国现代医生, 2007, 45(10): 7-9.
- [31] 屈克义, 黄继海, 李文胜, 等. 冷饭团抗肝纤维化的实验研究 [J]. 中国中西医结合消化杂志, 2001, 9(2): 86-89.
- [32] 屈克义, 董艳萍, 李守华, 等. 冷饭团在实验性肝纤维化中抗氧化作用的实验研究 [J]. 中国中医药科技, 2004, 11(4): 222-223.