

柳叶白前中非 C<sub>21</sub> 甾体类化学成分余舒乐<sup>1,2</sup>, 马 林<sup>1,2</sup>, 吴正凤<sup>1,2</sup>, 赵守训<sup>1</sup>, 王 磊<sup>3</sup>, 叶文才<sup>3</sup>, 张 健<sup>2</sup>, 殷志琦<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>中国药科大学天然药物化学教研室 & 天然药物活性组分与药效国家重点实验, 南京 210009; <sup>2</sup>江苏省中医药研究院转化医学实验室, 南京 210028; <sup>3</sup>暨南大学中药及天然药物研究所, 广州 510632)

**摘 要** 采用硅胶、凝胶及反相色谱等技术, 对鹅绒藤属植物柳叶白前 *Cynanchum stauntonii* 干燥根茎 80% 乙醇提取物乙酸乙酯部位的非 C<sub>21</sub> 甾体类成分进行分离, 得到 12 个化合物, 利用波谱学方法和理化性质鉴定它们的结构为: 丁香脂素(1)、(-)-(7*R*, 7'*R*, 7''*R*, 8*S*, 8'*S*, 8''*S*)-4', 4''-二羟基-3, 3', 3'', 5-甲氧基-7, 9': 7', 9-环氧-4, 8''-*O*-8, 8'-倍半木质素-7'', 9''-二醇(2)、8, 8'-二羟基松脂素(3)、对羟基苯乙酮(4)、白首乌二苯酮(5)、2, 4-二羟基苯乙酮(6)、苯甲酸(7)、对羟基苯酚(8)、6-*O*-[*E*]-芥子酰- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷(9a)、6-*O*-[*E*]-芥子酰- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(9b)、1-*O*-甲基- $\alpha$ -D-吡喃加拿大麻糖甲苷(10)、 $\beta$ -胡萝卜苷(11)、 $\beta$ -谷甾醇(12)。其中化合物 1 ~ 3, 5, 7 ~ 11 为首次从该植物中分离得到。

**关键词** 白前; 非 C<sub>21</sub> 甾体; 化学成分; 结构鉴定

**中图分类号** R284.1    **文献标志码** A    **文章编号** 1000-5048(2015)04-0426-05

doi:10.11665/j.issn.1000-5048.20150407

Non-C<sub>21</sub> steroids from the Rhizome of *Cynanchum stauntonii*YU Shule<sup>1,2</sup>, MA Lin<sup>1,2</sup>, WU Zhengfeng<sup>1,2</sup>, ZHAO Shouxun<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>3</sup>, YE Wencai<sup>3</sup>, ZHANG Jian<sup>2</sup>, YIN Zhiqi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Natural Medicinal Chemistry & State Key Laboratory of Natural Medicines, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009; <sup>2</sup>Laboratory of Translational Medicine, Jiangsu Provincial Academy of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028; <sup>3</sup>Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, College of Pharmacy, Ji'nan University, Guangzhou 510632, China

**Abstract** Twelve compounds were isolated and purified from ethyl acetate fraction of *Cynanchum stauntonii* by silica gel, Sephadex LH-20 and ODS column chromatography. Their structures were identified by spectral techniques and physicochemical properties as syringaresinol(1), (-)-(7*R*, 7'*R*, 7''*R*, 8*S*, 8'*S*, 8''*S*)-4', 4''-dihydroxy-3, 3', 3'', 5-tetramethoxy-7, 9': 7', 9-diepoxy-4, 8''-oxy-8, 8'-sesquieolignan-7'', 9''-diol(2), prinsepiol(3), 4-hydroxyacetophenone(4), baishouwubenzophenone(5), 2, 4-dihydroxyacetophenone(6), benzoic acid(7), 1, 4-benzenediol(8), 6-*O*-[*E*]-sinapoyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside(9a), 6-*O*-[*E*]-sinapoyl- $\beta$ -D-glucopyranoside(9b), 1-*O*-methyl- $\alpha$ -D-cymadropyranoside(10),  $\beta$ -daucosterol(11), and  $\beta$ -sitosterol(12). Compounds 1-3, 5 and 7-11 were firstly isolated from this plant.

**Key words** *Cynanchum stauntonii*; non-C<sub>21</sub> steroids; chemical constituents; structural identification

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 81001379); the Fundamental Research Funds for the Central Universities(No. ZJ14103); the Ninth Batch of "Six Talent Peaks" Project of Jiangsu Province(No. 2012-YY-008); and the Project Funded by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions

柳叶白前 *Cynanchum stauntonii* (Decne.) Schl-tr. eslevl. 为萝藦科(Asclepiadaceae)鹅绒藤属 (*Cynanchum* Linn.) 植物<sup>[1]</sup>, 主产浙江、湖南、安徽、福建、湖北、江西、江苏等省<sup>[2]</sup>。其性微温, 味辛、

**收稿日期** 2015-01-30    \* 通信作者 Tel: 025-86185371 E-mail: chyzq2005@126.com

**基金项目** 国家自然科学基金资助项目(No. 81001379); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(No. ZJ14103); 江苏省第九批“六大人才高峰”高层次人才项目(No. 2012-YY-008); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

苦,归肺经,具降气消痰止咳之效,用于肺气壅实、咳嗽痰多、胸满喘急<sup>[3]</sup>。现代研究主要集中在其 C<sub>21</sub> 甾体类成分<sup>[4-6]</sup>,药理研究表明,柳叶白前提取物具有镇咳平喘、镇痛抗炎等作用<sup>[7-8]</sup>,且其中的某些 C<sub>21</sub> 甾体苷对肿瘤细胞具有细胞毒活性<sup>[9]</sup>。为进一步发掘柳叶白前的化学成分,探索其非 C<sub>21</sub> 甾体成分对镇痛抗炎活性是否有贡献,本研究对其非 C<sub>21</sub> 甾体类化学成分开展深入研究,从其干燥根茎 80% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位分离并鉴定 12 个化合物(图 1),包括 3 个木脂素:丁香脂素(**1**),(-)-(7*R*,7'*R*,7''*R*,8*S*,8'*S*,8''*S*)-4',4''-二羟

基-3,3',3'',5-甲氧基-7,9':7',9-环氧-4,8''-O-8,8'-倍半木质素-7'',9''-二醇(**2**),8,8'-二羟基松脂素(**3**);3 个苯乙酮类化合物:对羟基苯乙酮(**4**),白首乌二苯酮(**5**),2,4-二羟基苯乙酮(**6**);2 个苯环类化合物:苯甲酸(**7**),对羟基苯酚(**8**);1 个其他类化合物:6-*O*-[*E*]-芥子酰- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷(**9a**),6-*O*-[*E*]-芥子酰- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(**9b**);1 个去氧糖:1-*O*-甲基- $\alpha$ -D-吡喃加拿大麻糖甲苷(**10**);2 个甾体: $\beta$ -胡萝卜苷(**11**), $\beta$ -谷甾醇(**12**)。其中化合物 **1** ~ **3**,**5**,**7** ~ **11** 为首次从该植物中分离得到。

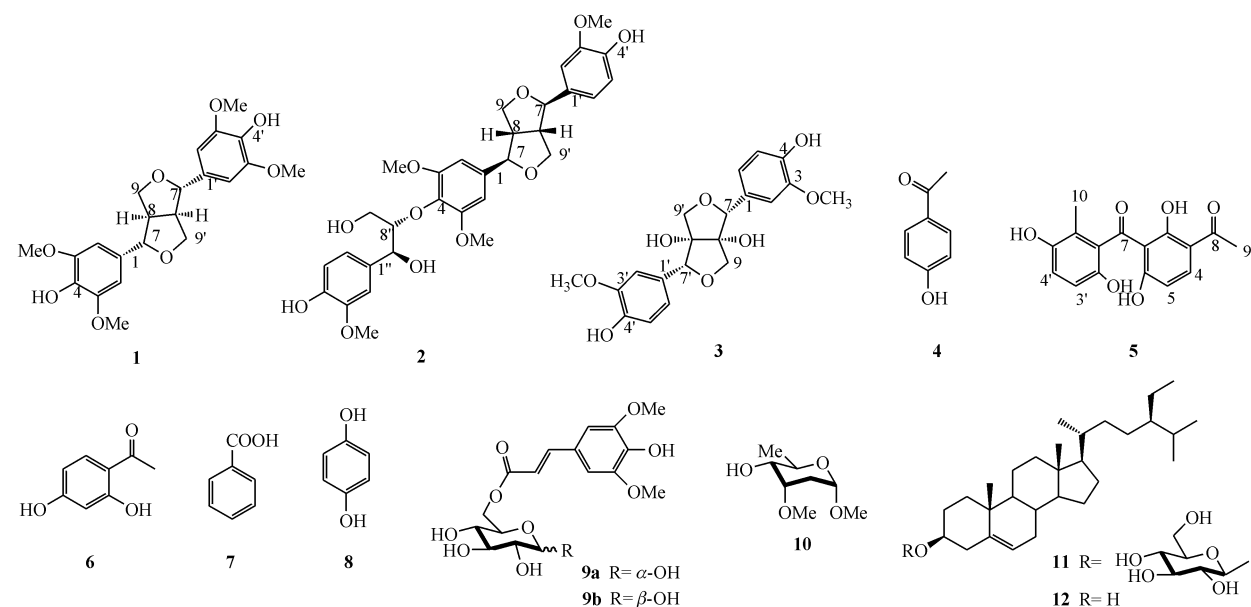


Figure 1 Chemical structures of compounds **1-12** from the Rhizome of *Cynanchum stauntonii*

## 1 材料

X-4 数字显示双目显微熔点测定仪(温度计未校正);Bruker AV-500 和 AV-300 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司);Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 质谱仪(美国 Agilent 公司)。柱色谱硅胶 100 ~ 200、200 ~ 300、300 ~ 400 目(青岛海洋化工厂);薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub>(烟台化工研究所);MCI HP-20(日本三菱化学公司);Sephadex LH-20(美国 Pharmacia 公司);ODS(德国 Merck 公司)。所用试剂均为市售分析纯。

柳叶白前药材于 2013 年 9 月购买自湖北,经中国药科大学学生药学教研室秦民坚教授鉴定为柳叶白前 *Cynanchum stauntonii* (Decne.) Schltr.

eslevl. 的根茎,标本(No. 20130911)保存于中国药科大学中药学院天然药物化学教研室。

## 2 提取与分离

白前干燥根茎 10 kg,用 80% 乙醇加热回流提取 3 次,每次 3 h,提取液减压浓缩得浸膏,加水混悬后依次用乙酸乙酯、水饱和的正丁醇萃取。乙酸乙酯萃取部位(130 g)经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(100:0→0:100)梯度洗脱,TLC 检识,合并得到 5 个流份(Fr. 1 ~ 5)。Fr. 1 与 Fr. 2 经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(20:1→1:1)梯度洗脱,再经反复硅胶柱色谱纯化,得化合物 **1**(39 mg)、**3**(28 mg)、**6**(12 mg)、**10**(310 mg)。Fr. 3 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(50:1→1:1)梯度洗脱,经反复硅胶柱色

谱、Sephadex LH-20 柱色谱以氯仿-甲醇(1:1)洗脱纯化,得化合物 **4** (30 mg) 和 **7** (33 mg)。Fr. 4 经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(4:1→0:1)梯度洗脱,再经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱纯化,得化合物 **2** (18 mg)、**5** (93 mg) 和 **12** (76 mg)。Fr. 5 经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(30:1→0:1)梯度洗脱,得化合物 **8** (27 mg)、**9** (21 mg) 和 **11** (35 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末(甲醇), mp: 106 ~ 108 °C,  $[\alpha]_D^{21.5} = -6.7^\circ$  (c 0.20, MeOH)。ESI-MS  $m/z$ : 417  $[M - H]^-$ , 浓硫酸-香草醛显紫红色。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)  $\delta$ : 6.66 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.72 (2H, d,  $J = 4.1$  Hz, H-7, 7'), 4.26 (2H, dd,  $J = 8.9, 6.8$  Hz, H-9a, 9'a), 3.88 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.85 (12H, s, H-3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.14 (2H, m, H-8, 8')。 <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz)  $\delta$ : 149.4 (C-3, 3', 5, 5'), 136.1 (C-4, 4'), 133.2 (C-1, 1'), 104.6 (C-2, 2', 6, 6'), 87.6 (C-7, 7'), 72.8 (C-9, 9'), 56.8 (-OCH<sub>3</sub>-3, 3', 5, 5'), 55.5 (C-8, 8')。以上波谱数据与文献[10]对照一致,确定化合物 **1** 为丁香脂素(syringaresinol)。

化合物 **2** 白色粉末(氯仿), mp: 117 ~ 119 °C,  $[\alpha]_D^{24} = -4.0^\circ$  (c 0.10, MeCN)。ESI-MS  $m/z$ : 583  $[M - H]^-$ , 浓硫酸-香草醛显红色。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$ : 6.95 (2H, br. s, H-2', 2''), 6.88 (1H, br. s, H-5'), 6.86 (1H, br. s, H-5''), 6.82 (1H, br. s, H-6'), 6.72 (1H, br. s, H-6''), 6.62 (2H, br. s, H-2, 6), 4.98 (1H, d,  $J = 2.9$  Hz, H-7''), 4.75 (2H, br. s, H-7, 7'), 4.30 (2H, m, H-9a, 9'a), 4.12 (1H, m, H-8''), 3.93 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.89 (1H, m, H-9''a), 3.88 (3H, s, -OMe-3'), 3.87 (3H, s, -OMe-3, 5), 3.85 (3H, s, -OMe-3''), 3.50 (1H, m, H-9''b), 3.10 (2H, m, H-8, 8')。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$ : 153.6 (C-3, 5), 146.8 (C-3', 3''), 145.0 (C-4', 4''), 138.0 (C-1), 134.5 (C-4), 132.0 (C-1'), 131.4 (C-1''), 118.9 (C-6', 6''), 114.5 (C-5''), 114.3 (C-5'), 108.8 (C-2'), 108.5 (C-2''), 102.9 (C-2, 6), 87.2 (C-8''), 86.1 (C-7), 85.8 (C-7'), 72.6 (C-7''), 72.2 (C-9), 71.7 (C-9'), 60.7 (C-9''), 54.6 (C-8'), 54.2 (C-8), 56.1 (-OCH<sub>3</sub>-3''), 56.4

(-OCH<sub>3</sub>-3'), 56.5 (-OCH<sub>3</sub>-3, 5)。以上波谱数据与文献[11]对照一致,确定化合物 **2** 为(-)-(7*R*, 7'*R*, 7''*R*, 8*S*, 8'*S*, 8''*S*)-4', 4''-二羟基-3, 3', 3'', 5-甲氧基-7, 9': 7', 9-环氧-4, 8''-O-8, 8'-倍半木质素-7'', 9''-二醇[(-)-(7*R*, 7'*R*, 7''*R*, 8*S*, 8'*S*, 8''*S*)-4', 4''-dihydroxy-3, 3', 3'', 5-tetramethoxy-7, 9': 7', 9-diepoxy-4, 8''-oxy-8, 8'-sesquieolignan-7'', 9''-diol]。

化合物 **3** 白色固体(甲醇), mp: 190 ~ 192 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -19.2^\circ$  (c 0.12, CHCl<sub>3</sub>)。ESI-MS  $m/z$ : 389  $[M - H]^-$ , 浓硫酸-香草醛显紫红色。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)  $\delta$ : 7.04 (2H, s, H-2, 2'), 6.86 (2H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-6, 6'), 6.79 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5, 5'), 4.97 (2H, s, H-7, 7'), 4.11 (2H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-9b, 9'b), 3.98 (2H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-9a, 9'a), 3.86 (6H, s, 2 × OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz)  $\delta$ : 148.7 (C-3, 3'), 147.5 (C-4, 4'), 129.6 (C-1, 1'), 121.6 (C-6, 6'), 115.6 (C-5, 5'), 112.9 (C-2, 2'), 89.1 (C-7, 7', 8, 8'), 76.8 (C-9, 9'), 56.4 (2 × OCH<sub>3</sub>)。其波谱数据与文献[12]对照一致,确定化合物 **3** 为8, 8'-二羟基松脂素(prinsepiol)。

化合物 **4** 白色固体(甲醇), mp: 125 ~ 127 °C, ESI-MS  $m/z$ : 135  $[M - H]^-$ , 浓硫酸-香草醛显红色。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$ : 7.90 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-2, 6), 6.88 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-3, 5), 2.56 (3H, s, H-8)。以上数据与文献[13]对照一致,确定化合物 **4** 为对羟基苯乙酮(4-hydroxyacetophenone)。

化合物 **5** 黄绿色晶体(丙酮), mp: 198 ~ 200 °C, ESI-MS  $m/z$ : 301  $[M - H]^-$ , 浓硫酸-香草醛显红色。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$ : 7.83 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-4), 7.04 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-4'), 6.80 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-3'), 6.56 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-5), 2.57 (3H, s, H-10), 2.04 (3H, s, H-9)。以上数据与文献[14]对照一致,确定化合物 **5** 为白首乌二苯酮(baishouwubenzophenone)。

化合物 **6** 白色粉末(甲醇), mp: 143 ~ 145 °C, 三氯化铁反应呈阳性。与2, 4-二羟基苯乙酮对照品共薄层,其 $R_f$ 值及显色行为一致,且两者混合熔点不下降,故确定化合物 **6** 为2, 4-二羟基苯乙酮(2, 4-dihydroxyacetophenone)。

化合物 **7** 白色晶体(甲醇), mp: 121 ~ 123 °C, ESI-MS  $m/z$ : 121  $[M - H]^-$ , 浓硫酸-香草

醛显红色。<sup>1</sup>H NMR(CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)  $\delta$ : 8.01(2H, dd,  $J$  = 8.4, 1.3 Hz, H-2, 6), 7.60(1H, t,  $J$  = 7.4 Hz, H-4), 7.49(2H, t,  $J$  = 7.4 Hz, H-3, 5)。以上数据与文献[15]对照一致, 确定化合物 **7** 苯甲酸(benzoic acid)。

化合物 **8** 白色晶体(丙酮), mp: 172 ~ 173 °C, ESI-MS  $m/z$ : 109 [M - H]<sup>-</sup>, 浓硫酸-香草醛显红色。<sup>1</sup>H NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz)  $\delta$ : 6.54(4H, s, H-2, 3, 5, 6)。以上数据与文献[16]对照一致, 确定化合物 **8** 为对羟基苯酚(1,4-benzenediol)。

化合物 **9** 黄色粉末(甲醇), mp: 132 ~ 134 °C, ESI-MS  $m/z$  385 [M - H]<sup>-</sup>, 浓硫酸-香草醛显黄色。<sup>1</sup>H NMR(CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)  $\delta$ : 7.64(2H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-7a, 7b), 6.42(2H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-8a, 8b), 6.92(4H, s, H-2a, 2b, 6a, 6b), 3.89(12H, s, OMe), 5.12(1H, d,  $J$  = 3.7 Hz, H-1'a), 4.51(1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-1'b)。<sup>13</sup>C NMR(CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz)  $\delta$ : 169.1(C-9a, 9b), 149.5(C-3a, 5a, 3b, 5b), 147.2(C-7a, 7b), 139.7(C-4a, 4b), 126.6(C-1a), 126.4(C-1b), 115.8(C-8a, 8b), 106.9(C-2a, 6a, 2b, 6b), 98.30(C-1'b), 94.0(C-1'a), 76.3(C-2'b), 73.8(C-2'a), 78.0(C-3'b), 75.5(C-3'a), 71.8(C-4'b), 70.8(C-4'a), 74.8(C-5'b), 72.0(C-5'a), 64.9(C-6'a), 64.8(C-6'b)。以上波谱数据与文献[17]对照一致, 确定化合物 **9** 为含有 6-*O*-[*E*]-芥子酰- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷[6-*O*-[*E*]-sinapoyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside]和 6-*O*-[*E*]-芥子酰- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷[6-*O*-[*E*]-sinapoyl- $\beta$ -D-glucopyranoside]的混合物。

化合物 **10** 黄色粉末(甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 175 [M - H]<sup>-</sup>, 浓硫酸-香草醛显蓝黑色。<sup>1</sup>H NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 300 MHz)  $\delta$ : 4.72(1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-1), 3.32(3H, s, 1-OMe), 3.40(3H, s, 3-OMe), 1.49(3H, d,  $J$  = 6.5 Hz, H-6)。<sup>13</sup>C NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 75 MHz)  $\delta$ : 97.8(C-1), 76.6(C-3), 73.4(C-4), 65.4(C-5), 56.8(3-OMe), 54.8(1-OMe), 32.0(C-2), 18.5(C-6)。以上波谱数据与文献[18]对照一致, 确定化合物 **10** 为 1-*O*-甲基- $\alpha$ -D-吡喃加拿大麻糖甲苷(1-*O*-methyl- $\alpha$ -D-cymadropyranoside)。

化合物 **11** 白色粉末(氯仿甲醇), mp: 282 ~ 284 °C。Libermann-Burchard 反应显紫黑色, Molish 反应呈阳性, 浓硫酸-香草醛显紫红色。与  $\beta$ -胡萝

卜苷对照品共薄层, 其  $R_f$  及显色行为一致, 且两者混合熔点不下降, 故确定化合物 **11** 为  $\beta$ -胡萝卜苷( $\beta$ -daucosterol)。

化合物 **12** 无色针晶(石油醚-丙酮), mp: 140 ~ 142 °C。Libermann-Burchard 反应显紫黑色, 浓硫酸-香草醛显蓝紫色。与  $\beta$ -谷甾醇对照品共薄层, 其  $R_f$  值及显色行为一致, 且两者混合熔点不下降, 故确定化合物 **12** 为  $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

## 参考文献

- [1] Ma YL, Fu HM, Fang J. Recent 10 years researches on *Cynanchum stuntonii* and other plants of *Cynanchum* Linn. [J]. *J Med Pharm Chin Minorities* (中国民族医药杂志), 2003, (65): 318 - 322.
- [2] Liao YH. The difference between *Cynanchum stuntonii* and *Cynanchum atratum* Bunge. [J]. *J Prac Tradit Chin Med* (实用中医药杂志), 2008, 24(5): 326 - 327.
- [3] Liang AH, Xue BY, Yang Q, et al. The difference of the pharmacological activities between *Cynanchum stuntonii* and *Cynanchum atratum* Bunge. [J]. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1996, 20(10): 622 - 625.
- [4] Takashi N, Koji H, Hiroshi M. The structures of Glaucogenin A, Glaucogenin B, and Glaucogenin C-mono-D-thevetoside from Chinese drug "Pai-ch' ien" *Cynanchum glaucescens* (Decne.) Hand. -Mazz. [J]. *Tetrahedron Lett*, 1982, 23(7): 757 - 760.
- [5] Takashi N, Koji H, Hiroshi M. Studies on the constituents of Asclepiadaceae plants. The structures of three new Glucosides, Glucoside-H, -I and -J from the Chinese drug "Pai-ch' ien" *Cynanchum glaucescens* (Decne.) Hand. -Mazz. [J]. *Chem Pharm Bult*, 1983, 31(7): 2244 - 2253.
- [6] Yu JQ, Deng AJ, Qin HL. Nine new steroidal glycosides from the roots of *Cynanchum stauntonii* [J]. *Steroids*, 2013, 78: 79 - 90.
- [7] Huang F, Fang Y, Zheng Q, et al. The antithrombotic activity of *Cynanchum stauntonii* [J]. *Zhejiang J Integr Tradit Chin West Med* (浙江中西医结合杂志), 2012, 22(7): 574 - 575.
- [8] Shen YQ, Zhang MF, Zhu ZP. The analgesics, anti-inflammatory and antithrombotic activities of *Cynanchum stauntonii* [J]. *Chin Pharm* (中国药房), 2001, 12(1): 15 - 16.
- [9] Zhang M, Wang JS, Luo J, et al. Glaucogenin E, a new C<sub>21</sub> steroid from *Cynanchum stauntonii* [J]. *Nat Prod Res*, 2013, 27(2): 176 - 180.
- [10] Yu Y, Gao H, Dai Y. A new lignan from *Gardenia jasminoides* [J]. *Chin Tradit Herb Drug* (中草药), 2010, 41(4): 509 - 514.
- [11] Liang X, Zhu CG, Li YR, et al. Lignans and neolignans from *Sinocalamus affinis* and their absolute configurations [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74: 1188 - 1200.
- [12] Piccinelli AL, Arana S, Caceres A, et al. New lignans from the

- roots of *Valeriana prionophylla* with antioxidative and vasorelaxant activities [J]. *J Nat Prod*, 2004, **67**(7):1135-1140.
- [13] Li LB, He X, Wen XP. Studies on chemical constituents of *Saussurea lancieps* Hand. -Mazz. [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2013, **24**(1):5-7.
- [14] Zhao YB, Ren HY, Zuo GY, et al. Component analysis of extract from *Cynanchum otophyllum* Schneid. [J]. *Med J Nat Defend Forces Southwest China* (西南国防医药), 2009, **19**(10):961-965.
- [15] Jia L, Bi YF, Jing LL, et al. Study chemical constituents of *Urena procumbens* L. [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2010, **45**(14):1054-1056.
- [16] Zhang JJ, Wang J, Xue J, et al. Chemical constituents from the stems and leaves of *Sedum aizoon* L. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2010, **27**(8):635-638.
- [17] Lou HX, Li X, Zhu TR, et al. Sinapic acid esters and a phenolic glycoside from *Cynanchum hancockianum* [J]. *Phytochem*, 1993, **32**(5):1283-1286.
- [18] Keiji W, Koji H, Hiroshi M, et al. Studies on the constituents of *Asclepiadaceae* plants. L. Two new ologoglycosides, cynanchoside C<sub>2</sub> and cynanchoside C<sub>1</sub>, from *Cynanchum caudatum* Max. [J]. *Chem Pharm Bult*, 1982, **30**:3500-3504.