

文章编号:1001-6880(2014)3-0340-05

棉毛橐吾根茎中化学成分研究

赵媛¹,杨茹¹,王彩芳^{1*},赵昱²,张振中^{1*}¹郑州大学药学院,郑州 450051; ²浙江大学药学院,杭州 310058

摘要:采用硅胶、Sephadex LH-20 凝胶、Toyopearl HW-40 凝胶及 Diaion HP-20 树脂等色谱方法从云南丽江棉毛橐吾中分离得到化合物 18 个,通过理化手段及波谱技术分别鉴定为:呋喃艾里莫芬-14 β ,6 α -内酯(1)、 β -谷甾醇(2)、惕格酸(3)、棕榈酸(4)、十九烷酸甲酯(5)、艾里莫芬-7(11)-烯-12,8 α (14 β ,6 α)-二内酯(6)、8 β -甲氧基艾里莫芬-7(11)-烯-12,8 α (14 β ,6 α)-二内酯(7)、1-O-十六烷酰基甘油酯(8)、8 β -羟基艾里莫芬-7(11)-烯-12,8 α (14 β ,6 α)-二内酯(9)、对羟基桂皮酸甲酯(10)、对羟基苯乙酮(11)、伞形花内酯(12)、3,4-二羟基苯乙酮(13)、胡萝卜苷(14)、1,5-二咖啡酰奎宁酸(15)、对羟基桂皮酸(16)、咖啡酸(17)及七叶内酯(18),其中化合物 4~5,8,10,13,15 及 17,18 为首次从该植物中分离得到。

关键词:棉毛橐吾;化学成分;倍半萜;酚性化合物

中图分类号:R284.2

文献标识码:A

Chemical Constituents from the Rhizomes of *Ligularia vellerea*

ZHAO Yuan¹, YANG Ru¹, WANG Cai-fang^{1*}, ZHAO Yu², ZHANG Zhen-zhong^{1*}¹ School of Pharmaceutical Sciences of Zhengzhou University, Zhengzhou 450051, China;² School of Pharmaceutical Sciences of Zhejiang University, Zhengzhou 310058, China

Abstract: 18 compounds were isolated and purified from the rhizomes of *Ligularia vellerea*. Their structures were determined on the basis of the physiochemical properties and spectroscopy analysis as furanoeremophilan-14 β ,6 α -olide (1), β -sitosterol (2), tiglic acid (3), palmitic acid (4), nonadecanoic acid methyl ester (5), eremophil-7(11)-en-12,8 α (14 β ,6 α)-diolide (6), 8 β -methoxy-eremophil-7(11)-en-12,8 α (14 β ,6 α)-diolide (7), 1-O-palmitoylglycerol (8), 8 β -hydroxy-eremophil-7(11)-en-12,8 α (14 β ,6 α)-diolide (9), p-hydroxycinnamic acid methyl ester (10), p-hydroxyacetophenone (11), umbelliferone (12), 3,4-dihydroxycetophenone (13), daucosterol (14), 1,5-dicaffeoylquinic acid (15), p-hydroxycinnamic acid (16), caffeic acid (17), aesculetin (6,7-dihydroxycoumarin) (18). Compounds 4-5,8,10,13,15 and 17,18 are firstly obtained from *Ligularia vellerea*.

Key words: *Ligularia vellerea*; chemical constituents; sesquiterpenoids; phenolics

菊科橐吾属(*Ligularia* genus)植物大约有 150 种,主要分布于亚洲,其中超过 100 种分布于中国各地区,该属植物的根、茎、叶各部位具有抗菌、缓解疼痛及解毒等作用^[1]。该属植物含有的吉马烷型、愈创木烷型、艾里莫芬烷型等类型的倍半萜成分由于结构千变万化而具有丰富多样的生物活性,引起了人们对其活性成分研究的热情,目前人们已对该属超过 40 种以上的植物进行了化学成分的分离和鉴定研究,前人曾对橐吾属植物棉毛橐吾(*Ligularia*

vellerea)进行化学成分研究,从中分离得到以艾里莫芬烷型倍半萜为主化学成分^[2,3]。本组以寻找新颖结构和活性成分为目的,对采自云南丽江的棉毛橐吾根进行了化学成分再研究,前期我们已报道了从中得到的三个黄酮类成分^[4]以及两个新的酚性成分^[5],本文报道了从中分离鉴别的其他 18 个化合物,分别为呋喃艾里莫芬-14 β ,6 α -内酯(1)、 β -谷甾醇(2)、惕格酸(3)、棕榈酸(4)、十九烷酸甲酯(5)、艾里莫芬-7(11)-烯-12,8 α (14 β ,6 α)-二内酯(6)、8 β -甲氧基艾里莫芬-7(11)-烯-12,8 α (14 β ,6 α)-二内酯(7)、1-O-十六烷酰基甘油酯(8)、8 β -羟基艾里莫芬-7(11)-烯-12,8 α (14 β ,6 α)-二内酯(9)、对羟基桂皮酸甲酯(10)、对羟基苯乙酮(11)、伞形花内酯(12)、3,4-二羟基苯乙酮(13)、胡萝卜苷(14)、1,5-

收稿日期:2012-12-14 接受日期:2013-05-28

基金项目:公益性行业(农业)科研专项项目(201103027);“重大新药创制”科技重大专项项目(2011ZX09307-002-01);河南省教育厅自然基金项目(2011A350003)

* 通讯作者 Tel:86-371-67781910; E-mail:cfwang1040@126.com;
zhenzhong@126.com

二咖啡酰奎宁酸(**15**)、对羟基桂皮酸(**16**)、咖啡酸(**17**)及七叶内酯(**18**),其中化合物**4,5,8,10,13**及**15-18**为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

NMR 用 Bruker Avance 400MHz 核磁共振仪测定, MS 用 Auto Spec-3000 型质谱仪测定; 浓缩用 ZFQ 旋转薄膜蒸发仪(天津玻璃仪器厂)及 SHZ-D 型循环式多用真空泵(郑州英峪电子仪器厂), AR1140 型电子天平(奥豪斯公司)。柱层析及薄层用硅胶为青岛海洋化工厂生产。棉毛橐吾根茎于 2004 年 8 月采自于云南丽江地区,并由浙江大学药学院赵昱教授鉴定为其为橐吾属棉毛橐吾 *Ligularia vellerea* 的根茎,现标本(No. 20040805)存于浙江大学药学院中药及天然药物研究室。

2 提取与分离

棉毛橐吾(*L. vellerea*)干燥根 20 kg 粉碎后用 95% 乙醇室温提取,提取时间 5 d,重复提取 4 次。减压除去乙醇得到半流体状总浸膏,浸膏加热水分散后依次用石油醚(60~90 °C),乙酸乙酯及正丁醇萃取,将各部分减压除去溶剂得各部分浸膏。

石油醚浸膏部分(约 50 g)经硅胶柱层析(用石油醚/乙酸乙酯 30:1~20:1~5:1 梯度洗脱)经 TLC 检测合并相似流份,得到 P1-P5 五个部分。P2 部分再次经硅胶柱层析(用石油醚/乙酸乙酯 10:1~5:1 洗脱)及溶剂重结晶得化合物**1**(15 mg)、**2**(50 mg)和**3**(10 mg),P3 部分反复经硅胶柱层析(用石油醚/乙酸乙酯 5:1 洗脱)得化合物**4**(5 mg)和**5**(6 mg)。

乙酸乙酯浸膏部分(约 600 g)经硅胶柱层析(洗脱用氯仿/甲醇 30:1~10:1~5:1~1:1)经 TLC 检测合并相似流份,得到 E1-E7 七个部分。E1 部分经硅胶柱层析(用氯仿/甲醇 15:1 洗脱)结合溶剂重结晶得到化合物**1**(100 mg)、**6**(25 mg)及**7**(30 mg)。E2 部分经硅胶柱层析(用氯仿/甲醇 10:1 洗脱)结合 Sephadex LH-20 凝胶色谱(90% 甲醇洗脱)得化合物**8**(8 mg)。E3 部分经硅胶柱层析(用氯仿/甲醇 10:1 洗脱)结合 Sephadex LH-20 凝胶色谱(90% 甲醇水溶液洗脱)得化合物**9**(80 mg)、**10**(5 mg)、**11**(4 mg)及**12**(6 mg)。E4 部分经硅胶柱层析(用氯仿/甲醇 8:1 洗脱)结合 Sephadex LH-20 凝胶色谱(90% 甲醇水溶液洗脱)得化合物**13**(6

mg)。E6 部分经硅胶柱层析(用氯仿/甲醇 8:1 洗脱)得化合物**14**(10 mg)。E7 部分经硅胶柱层析(用氯仿/甲醇/水 2:1:0.05 洗脱)结合 Sephadex LH-20 凝胶色谱(90% 甲醇水溶液洗脱)得化合物**15**(15 mg)。

正丁醇浸膏部分经 Diaion HP-20 树脂层析(洗脱用甲醇/水 0:1~1:1~1:0 梯度洗脱),经 TLC 检测合并相似流份,得到 B1-B3 三个部分。B2 部分经 Sephadex LH-20 及 Toyopearl HW-40 凝胶层析(甲醇/水 1:9~5:5)得化合物**16**(5 mg)及**17**(7 mg)。B3 部分同 B2 部分操作得**18**(6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色结晶(石油醚/乙酸乙酯),¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.08(1H, s, H-12), 5.10(1H, s, H-6 β), 2.70(2H, m, H-9), 2.30(2H, m, H-4, 10), 2.03(3H, s, H-13), 1.89(2H, m, H-3), 1.79(2H, m, H-1), 1.58~1.29(2H, m, H-2), 1.27(3H, s, H-15);¹³C NMR + DEPT(100 MHz, CDCl₃) δ : 176.7(s, C-14), 150.8(s, C-8), 138.6(d, C-12), 120.1(s, C-7), 114.7(s, C-11), 81.7(d, C-6), 41.5(s, C-5), 41.3(d, C-4), 37.0(d, C-10), 25.3(t, C-9), 23.2(t, C-3), 20.5(t, C-1), 20.1(q, C-15), 18.8(t, C-2), 8.3(q, C-13)。以上波谱数据与文献^[6]报道一致,故鉴定化合物**1** 为呋喃艾里莫芬-14 β ,6 α -内酯。

化合物 2 白色针状晶体,¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 5.37,(1H, t, J = 2.9, 5.2 Hz, H-6), 3.54(1H, m, H-3), 1.02(3H, s, H-19), 0.93(3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 0.83(6H, d, H-28, 29), 0.69(3H, s, H-18)。该化合物与 β -谷甾醇对照品共薄层检识,其 R_f 值一致,氢谱数据与文献^[7]报道一致,故鉴定其为 β -谷甾醇。

化合物 3 白色针状晶体,¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 6.24(1H, qd, J = 1.6, 7.2 Hz, H-3), 2.05(3H, d, J = 1.6 Hz, H-4), 1.92(3H, t, J = 7.2 Hz, H-5)。氢谱数据与文献^[2]报道一致,故鉴定其为惕格酸。

化合物 4 白色固体,¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 2.36(2H, t, J = 7.3 Hz, H-2), 1.63(2H, m, H-3), 1.26(24H, brs, H-4~15), 0.87(3H, t, J = 6.6 Hz, H-16);¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 180.0(C-1), 34.0(C-2), 31.9(C-14), 29.7(C-6~11),

29.6(C-12), 29.4(C-13), 29.2(C-5), 29.1(C-4), 24.7(C-3), 22.7(C-15), 14.1(C-16)。以上波谱数据与文献^[8,9]报道一致, 故鉴定化合物**4**为棕榈酸。

化合物5 白色固体,¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 0.87(3H, t, J = 6.4 Hz, -Me), 1.25(30H, -(CH₂)₁₅-), 1.40(2H, m, -CH₂-), 2.30(2H, t, J = 7.6 Hz, -CH₂CO-), 3.66(3H, s, OMe)。氢谱数据与文献^[10]报道一致, 故鉴定其为十九烷酸甲酯。

化合物6 白色晶体,¹H NMR(400 MHz, Acetone-d₆) δ : 5.24(1H, d, J = 1.4 Hz, H-6), 4.90(1H, m, H-8), 2.24(2H, m), 1.90(1H, m), 1.87(3H, t, J = 1.8 Hz, H-13), 1.79(2H, m), 1.77(1H, m), 1.49(4H, m), 1.28(3H, s, H-15);¹³C NMR(100 MHz, Acetone-d₆) δ : 175.4(C-14), 173.1(C-12), 156.6(C-7), 124.8(C-11), 82.7(C-6), 78.3(C-8), 45.3(C-5), 40.7(C-4), 35.5(C-10), 33.2(C-9), 25.2(C-3), 21.2(C-2), 20.0(C-15), 19.7(C-1), 9.2(C-13)。以上波谱数据与文献^[2]报道一致, 故鉴定该化合物为艾里莫芬-7(11)-烯-12,8 α (14 β ,6 α)-二内酯。

化合物7 白色晶体,¹H NMR(400 MHz, Acetone-d₆) δ : 5.10(1H, s, H-6), 3.20(3H, s, OMe), 2.69(1H, d, J = 3.2, 10.9 Hz), 2.21~2.17(1H, m), 1.90(1H, m), 1.89(3H, t, J = 2.0 Hz, H-13), 1.76(1H, m), 1.66(1H, m), 1.47~1.42(4H, m), 1.42(1H, s), 1.25(3H, s, H-15);¹³C NMR(100 MHz, Acetone-d₆) δ : 175.4(C-14), 170.7(C-12), 151.7(C-7), 129.5(C-11), 106.5(C-8), 83.0(C-6), 50.5(OMe), 45.3(C-5), 40.8(C-4), 35.7(C-9), 35.5(C-10), 24.8(C-3), 21.3(C-2), 20.0(C-15), 19.9(C-1), 9.0(C-13)。以上波谱数据与文献^[2]报道基本一致, 故鉴定化合物**7**为8 β -甲氧基艾里莫芬-7(11)-烯-12,8 α (14 β ,6 α)-二内酯。

化合物8 ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 4.21(1H, dd, J = 11.6, 6.0 Hz, H-1a), 4.14(1H, dd, J = 11.6, 6.0 Hz, H-1b), 3.94(1H, m, H-2), 3.70(1H, dd, J = 11.4, 3.6 Hz, H-3a), 3.60(1H, dd, J = 11.4, 5.6 Hz, H-3b), 2.35(2H, t, J = 7.5 Hz, H-2'), 1.62(2H, m, H-3'), 1.28(24H, s, 4'-15'), 0.87(3H, t, J = 6.7 Hz, H-16');¹³C NMR + DEPT(100 MHz, CDCl₃) δ : 174.4(s, C-1'), 70.3(d, C-2), 65.2(t, C-1), 63.3(t, C-3), 34.2(t, C-2'), 31.9(t, C-

14'), 29.7(t, C-9'-13'), 29.6(t, C-8'), 29.5(t, C-7'), 29.4(t, C-6'), 29.3(t, C-5'), 29.1(t, C-4'), 25.0(t, C-3'), 22.7(t, C-15'), 14.1(q, C-16')。参考文献^[11-13], 鉴定化合物**8**为1-O-十六烷酰基甘油酯, 并对其数据进行归属。

化合物9 ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 5.09(1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 2.31~2.23(3H, m), 1.97(3H, d, J = 1.8 Hz, H-13), 1.72(1H, m), 1.48(2H, m), 1.29(3H, s, H-15);¹³C NMR + DEPT(100 MHz, CDCl₃) δ : 175.1(s, C-14), 171.1(s, C-12), 152.9(s, C-7), 127.6(s, C-11), 103.2(s, C-8), 82.4(d, C-6), 44.6(s, C-5), 40.7(d, C-4), 36.5(t, C-9), 35.0(d, C-10), 24.2(t, C-3), 20.9(t, C-2), 20.2(q, C-15), 19.2(t, C-1), 9.0(q, C-13)。以上波谱数据与文献^[2]报道一致, 故鉴定化合物**9**为8 β -羟基-艾里莫芬-7(11)-烯-12,8 α (14 β ,6 α)-二内酯。

化合物10 白色粉末,¹H NMR(400 MHz, Acetone-d₆) δ : 8.91(H, s, OH), 7.63(1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.57(2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 6.93(2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5), 6.38(1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 3.75(3H, s, H-10);¹³C NMR(100 MHz, Acetone-d₆) δ : 167.7(C-9), 160.4(C-4), 145.2(C-7), 130.8(C-2, 6), 126.8(C-1), 116.5(C-3, 5), 115.1(C-8), 51.4(OMe)。以上波谱数据与文献^[14]报道一致, 故鉴定化合物**10**为对羟基桂皮酸甲酯。

化合物11 ¹H NMR(400 MHz, Acetone-d₆) δ : 9.60(1H, brs, OH), 7.88(2H, d, J = 8.7 Hz, H-2, 6), 6.91(2H, d, J = 8.7 Hz, H-3, 5), 2.49(3H, s, H-8);¹³C NMR(100 MHz, Acetone-d₆) δ : 196.1(C-7), 162.5(C-1), 131.4(C-2, 6), 130.3(C-4), 115.8(C-3, 5), 26.2(C-8)。以上波谱数据与文献^[3]报道一致, 故鉴定化合物**11**为对羟基苯乙酮。

化合物12 ¹H NMR(400 MHz, Acetone-d₆) δ : 9.44(1H, brs, OH), 7.86(1H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 7.51(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.84(1H, dd, J = 2.4, 8.4 Hz, H-6), 6.75(1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 6.16(1H, d, J = 9.4 Hz, H-3);¹³C NMR(100 MHz, Acetone-d₆) δ : 161.8(C-2), 160.9(C-7), 156.8(C-9), 144.6(C-4), 130.3(C-5), 113.6(C-3), 112.8(C-10), 112.7(C-6), 103.1(C-8)。以上波谱数据与文献^[3]报道一致, 故鉴定化合物**12**为伞形花内酯。

化合物13 ¹H NMR(400 MHz, Acetone-d₆) δ :

8.51(1H,d, $J = 2.4$ Hz,H-2),7.86(1H,dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz,H-6),6.73(1H,d, $J = 8.4$ Hz,H-5),2.46(3H,s,H-8);¹³C NMR(100 MHz,Acetone- d_6) δ :196.1(C-7),148.4(C-4),146.3(C-3),131.4(C-1),124.1(C-5),117.5(C-6),116.3(C-2),28.7(C-8)。以上波谱数据与文献^[15,16]报道一致,故鉴定化合物**13**为3,4-二羟基苯乙酮。

化合物14 灰白色粉末,¹H NMR(400 MHz,MeOD) δ :5.37(1H,brs,H-6),5.19(1H,d, $J = 7.7$ Hz,Glu₂-H-1),4.62(1H,dd, $J = 2.2, 11.6$ Hz,Glu-H-6a),4.46(1H,dd, $J = 5.2, 11.8$ Hz,Glu-H-6b),4.33(2H,m),4.11(1H,t, $J = 8.0$ Hz),4.01(2H,m),1.00(3H,d, $J = 6.4$ Hz,H-21),0.95(3H,s,H-19),0.88(6H,d, $J = 7.2$ Hz,H-28,29),0.67(3H,s,H-18);¹³C NMR+DEPT(100 MHz,CD₃OD) δ :aglycone:140.5(s,C-5),122.3(d,C-6),78.5(d,C-3),56.7(d,C-14),56.1(d,C-17),50.2(d,C-9),46.1(d,C-24),42.6(s,C-13),40.3(t,C-16),39.4(t,C-4),37.6(t,C-1),37.0(s,C-10),36.3(d,C-20),34.8(t,C-22),32.2(t,C-7),32.1(d,C-8),30.3(t,C-2),29.5(d,C-25),28.2(t,C-12),26.4(t,C-23),24.5(t,C-15),23.4(t,C-28),21.3(t,C-11),20.2(q,C-26),19.5(q,C-27),19.2(q,C-19),19.0(q,C-21),12.2(q,C-29),12.0(q,C-18);Glu:102.6(d,C-1'),78.7(d,C-3'),78.1(d,C-5'),75.4(d,C-2'),71.7(d,C-4'),62.9(t,C-6')。以上波谱数据与文献^[17]报道基本一致,将其与胡萝卜昔共薄层, R_f 值一致,故鉴定化合物**14**为胡萝卜昔。

化合物15 淡黄色粉末,¹H NMR(400 MHz,D₂O) δ :7.55(2H,d, $J = 16.0$ Hz,H-7',7''),7.12(1H,d, $J = 1.5$ Hz,H-2'),7.09(1H,d, $J = 1.5$ Hz,H-2''),7.05(1H,dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz,H-6'),7.02(1H,dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz,H-6''),6.85(1H,d, $J = 8.2$ Hz,H-5'),6.84(1H,d, $J = 8.2$ Hz,H-5''),6.38(1H,d, $J = 16.0$ Hz,H-8'),6.30(1H,d, $J = 16.0$ Hz,H-8''),5.28(1H,td, $J = 10, 3.8$ Hz,H-5),4.25(1H,dt, $J = 5.8, 3.2$ Hz,H-3),3.83(1H,dd, $J = 9.7, 3.5$ Hz,H-4),2.53(2H,td, $J = 13.3, 3.8, 15.8$ Hz,H-2a),2.25(1H,dd, $J = 3.2, 15.6$ Hz,H-2b),1.93(2H,m,H-6)。以上波谱数据与文献^[18]基本报道一致,将其与1,5-二咖啡酰奎宁酸标准品共薄层,其 R_f 值一致,故鉴定化合物**15**为1,5-二咖啡酰奎宁酸。

化合物16 淡黄色粉末,¹H NMR(400 MHz,Acetone- d_6) δ :7.61(1H,d, $J = 16.0$ Hz,H-7),7.55(2H,d, $J = 8.4$ Hz,H-2,6),6.90(2H,d, $J = 8.4$ Hz,H-3,5),6.34(1H,d, $J = 16.0$ Hz,H-8);¹³C NMR(100 MHz,Acetone- d_6) δ :165.1(C-9),160.0(C-4),144.5(C-7),130.3(C-2,6),126.8(C-1),118.0(C-3,5),116.4(C-8)。以上波谱数据与文献^[19]报道一致,故鉴定化合物**16**为对羟基桂皮酸。

化合物17 ¹H NMR(400 MHz,Acetone- d_6) δ :7.15(1H,d, $J = 2.0$ Hz,H-2),7.04(1H,dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz,H-6),6.86(1H,d, $J = 8.0$ Hz,H-5),7.52(1H,d, $J = 16.0$ Hz,H-7),6.25(1H,d, $J = 16.0$ Hz,H-8);¹³C NMR(100 MHz,Acetone- d_6) δ :167.9(C-9),148.5(C-4),146.2(C-3),145.7(C-7),127.6(C-1),122.3(C-6),116.2(C-5),115.7(C-2),115.1(C-8)。以上波谱数据与文献^[20]报道一致,故鉴定化合物**17**为咖啡酸。

化合物18 黄色粉末,硅胶薄层色谱上UV₃₆₅ nm处显强蓝色荧光。¹H NMR(400 MHz,Acetone- d_6) δ :7.77(1H,d, $J = 9.2$ Hz,H-4),6.14(1H,d, $J = 9.2$ Hz,H-3),7.04(1H,s,H-5),6.78(1H,s,H-8);¹³C NMR(100 MHz,Acetone- d_6) δ :161.2(C-2),150.5(C-9),150.1(C-7),144.4(C-6),143.3(C-4),113.2(C-5),113.0(C-3),112.3(C-10),103.5(C-8)。以上波谱数据与文献^[21]报道一致,故鉴定化合物**18**为七叶内酯(6,7-二羟基香豆素)。

参考文献

- Gao X(高雪). Studies on the chemical constituents from three Compositae and one Labiate species and their Bioactivities. Lanzhou: Lanzhou University(兰州大学), PhD. 2007.
- Li YS(李云森). Study on sesquiterpenoids and their biological activity of four Ligularia species. Nanjing: Chinese Pharmaceutical University(中国药科大学), PhD. 2002.
- Li YS(李云森), Luo SD(罗士德), Zhang M(张勉), et al. Chemical constituents of *Ligularia vellerea*. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2001, 26:835-837.
- Wang CF(王彩芳), Li JP(李俊平), Li RR(李娆娆), et al. Structural elucidation of three flavonoids extracted from the rhizomes of *Ligularia vellerea* by NMR spectroscopy. *Chin J Magn Reson*(波谱学杂志), 2009, 26:264-271.
- Wang CF, Zhao Y, Shi SY, et al. A new anthraquinone and a new neolignan from *Ligularia vellerea* rhizomes. *Chem Nat*

- Comp,2010,(2):157-158.
- 6 Zhang ZF(张朝凤), Wang Q(王琼), Zhang M(张勉). Study on sesquiterpene components of *Ligularia altaica* D. C. *Chin Pharm J*(中国药学杂志),2008,43:1697-1700.
- 7 Jiang X(姜霞), Zhang JC(张建超), Liu YW(刘焱文), et al. Study on chemical constituents of *Valeriana officinalis*. *J Chin Med Mater*(中药材),2007,30:1391-1393.
- 8 Song FH(宋福行), Fan X(范晓), Xu XL(徐秀丽), et al. Study on chemical constituents of the brown alga *Dictyopteris divaricata*. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2006,31:125-128.
- 9 Wang L(王莉), Xiao HB(肖红斌), Liang XM(梁馨森). Studies on chemical constituents of *Gastrodia elata*. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药),2003,34:584-585.
- 10 Li RF(李瑞芬), Zhou YZ(周玉枝), Qiao L(乔莉), et al. Chemical constituents of *Astragalus membranaceus* Bge. Var. *mongolicus*(Bge.) Hsia. *J Shenyang Pharm Univ*(沈阳药科大学学报),2007,24:20-22.
- 11 Tang HF(汤海峰), Yi YH(易杨华), Yao XS(姚新生), et al. Study on chemical constituents of Brown alga *Ishige Okamura*. *Chin Mar Med*(中国海洋药物),2003,22(4):8-12.
- 12 Sun HX(孙红祥), Ye YP(叶益萍), Yang K(杨可). Study on chemical constituents in the herbs of *Mentha spicata*. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志),2002,27:751-753.
- 13 Yuan T(袁涛), Hua HM(华会明), Pei YH(裴月湖). Chemical constituents of *Sparganium stoloniferum*. *Chin Trad Herb Drugs*(中草药),2005,36:1607-1610.
- 14 Zheng JX(郑俊霞), Wang NL(王乃利), Chen HF(陈海峰), et al. Isolation and identification of phenolic constituents from *Selaginella uncinata* (Desv.). *Spring. Chin J Med Chem*(中国药物化学杂志),2007,17:302-305.
- 15 Wu ZJ(吴振洁), Chen JC(陈继翠), Ding LS(丁林生), et al. Carbon-13 NMR spectral studies of acetophenones. *Pectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析),1995, 15(6):55-60.
- 16 Lin YL, Lin TC. Two acetophenone glucosides, Cyananonesides A and B, from *Cynanchum taiwanianum* and revision of the structure for Cyanandione A. *J Nat Prod*,1997,60:368-370.
- 17 Wang CF(王彩芳), Liu YZ(刘延泽), Li CJ(李灿军), et al. Study of chemical constituents from *Lyonia ovalifolia* var. *hebecarpa*. *J Henan Med Univ*(河南医科大学学报),2001, 36:743-745.
- 18 Carnat A, Heitz A, Fraisse D, et al. Major dicaffeoylquinic acids from *Artemisia vulgaris*. *Fitoterapia*,2000,71:587-589.
- 19 Wei J(魏健), Yang XS(杨小升), Zhu HY(朱海燕), et al. Chemical constituents of *Vaccinium calesii*. *Guangxi Plants*(广西植物),2008,28(4):558-560.
- 20 Lu Y(陆颖), Duan ST(段书涛), Pan JH(潘家祐), et al. Phytohemieal investigation of *Cirsium japonicum* DC. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),2009,21:563-565.
- 21 Du ZL(杜彰礼), Yin ZQ(殷志琦), Wang L(王磊), et al. Coumarins and flavonoids from leaves of *Broussonetia papyrifera*. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),2008,20: 630-632.