

黄海棠化学成分的研究

颜蒙蒙¹,肖世基^{1,2},陈放²,周燕^{1*}

¹中国科学院成都生物研究所;²四川大学生命科学学院,成都 610064

摘要:从黄海棠植物中共分离得到 15 个化合物,并运用质谱、¹H NMR 和 ¹³C NMR 等波谱方法将他们的结构鉴定为 9,9'-O-di-(E)-feruloyl-(-)-secoisolariciresinol (1),山奈酚 (2),槲皮素 (3),金丝桃苷 (4),槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (5),山奈酚-3-O-β-D-吡喃半乳糖苷 (6),山奈酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (7),原儿茶酸 (8),1,7-二羟基-9-氧杂蒽酮 (9),对香豆酸 (10),对羟基苯甲酸 (11),山奈素-3-O-(6"-O-巴豆酰)-β-D-葡萄糖苷 (12),1,3,6,7-四羟基-9-氧杂蒽酮 (13),没食子酸 (14) 和 β-谷甾醇 (15)。其中化合物 1,4 和 6~14 为首次从该植物中分离得到。

关键词:黄海棠;化学成分;黄酮

中图分类号:R284.2

文献标识码:A

Chemical Constituents of *Hypericum ascyron* L.

YAN Meng-meng¹,XIAO Shi-ji^{1,2},CHEN Fang²,ZHOU Yan^{1*}

¹Chinese Academy of Sciences;²College of Life Science,Sichuan University,Chengdu 610064,China

Abstract:Fifteen compounds were isolated from *Hypericum ascyron* L. by repeated column chromatography on silica, Sephadex LH-20 gel, and HPLC. On the basis of MS and NMR spectra, they were identified as 9,9'-O-di-(E)-feruloyl-(-)-secoisolariciresinol (1), kaempferol (2), quercetin (3), hyperoside (4), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (5), kaempferol-3-O-β-D-galactopyranoside (6), kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside (7), protocatechuic acid (8), 1,7-dihydroxy-xanthone (9), trans-p-coumaric acid (10), p-hydroxybenzoic acid (11), kaempferol-3-O-(6"-O-crotonoyl)-β-D-glucopyranoside (12), 1,3,6,7-tetrahydroxyxanthone (13), gallic acid (14) and β-sitosterol (15) respectively. Among them, compounds 1,4 and 6-14 were isolated from the species for the first time.

Key words:*Hypericum ascyron* L.; chemical constituent; flavonoid

近年来,由于金丝桃属植物的提取物显示出了良好的抗抑郁和抗病毒活性而受到人们的注意^[1]。因此为了寻找该属植物中具有新颖结构及良好抗抑郁或抗病毒活性的化合物,我们对采自四川的黄海棠(*Hypericum ascyron* L.)植物进行了系统的分离纯化和结构鉴定。

黄海棠为藤黄科(*Guttiferae*)金丝桃属多年生草本植物,高 0.5~1.3 m。除新疆和青海外,全国各地均产^[2]。黄海棠又名红旱莲、长柱金丝桃,具有抗菌消炎、收敛止血的作用^[3]。为了系统的阐明该种植物的化学成分,运用了反相硅胶柱层析、葡聚糖凝胶 LH-20 及薄层制备等分离方法,从该种植物中分离得到 15 个化合物,并运用 MS 和 NMR 波谱解

析技术确定了它们的结构。

1 仪器及材料

Finnigan LCQ^{DECA} 型质谱仪;Bruker AV-600 和 Bruker Ascend 400 型核磁共振仪,TMS 为内标;北京创新恒恒 LC3000 型高效液相色谱仪,HPLC 柱为 Daisogel C₁₈ 10 μm 100A 30×250 mm;薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶(100~200,200~300 目)均为青岛海洋化工厂生产;MCI 树脂为 Mitsubishi Chemical 公司生产;Sephadex LH-20 为 Merck 公司产品。

黄海棠于 2012 年 8 月采自四川,经成都生物研究所蒋研究员鉴定为金丝桃属植物黄海棠 *Hypericum ascyron* L.。

2 提取与分离

黄海棠茎叶干重 1 kg 粉碎后用丙酮浸泡提取 3 次,减压浓缩得浸膏 80 g。丙酮浸膏经硅胶柱色谱

收稿日期:2013-09-22 接受日期:2014-02-01

基金项目:国家自然科学基金项目(30900129,81130069)

* 通讯作者 Tel:86-28-82890800;E-mail:zhouyan@cib.ac.cn

(石油醚-丙酮梯度洗脱)分为7个部分。第一部分 Fr. 1 经硅胶柱分离(氯仿-甲醇 50:1~10:1)得到化合物 **6** (40 mg)、化合物 **15** (20 mg) 和 Fr. 1. 1。Fr. 1. 1 经凝胶柱 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1 洗脱)分离得到化合物 **9** (4 mg)。第二部分 Fr. 2 析出黄色粉末,经重结晶得化合物 **2** (80 mg)。母液经 ODS 柱色谱(甲醇-水 70:30→100:0)分离为3个部分(Fr. 2. 1-3),Fr. 2. 2 经 RP-HPLC 分离得到化合物 **2** (5 mg)、**3** (20 mg)、**10** (12 mg) 和 **11** (8 mg)。第三部分 Fr. 3 经 ODS 柱色谱(甲醇-水 70:30→100:0)分离为3个部分(Fr. 3. 1-3),Fr. 3. 1 经 MCI 柱色谱(甲醇-水 90:10 洗脱)脱色之后经凝胶柱 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1 洗脱)分离得到化合物 **1** (3 mg),Fr. 3. 2 经凝胶柱 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1 洗脱)分为3个部分(Fr. 3. 2. 1-3),Fr. 3. 2. 2 析出化合物 **8** (50 mg),Fr. 3. 2. 3 经凝胶柱 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1 洗脱)分离得到化合物 **13** (3 mg)。第四部分 Fr. 4 经凝胶柱 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1 洗脱)分离得到4个部(Fr. 4. 1-4),Fr. 4. 4 经 RP-HPLC 分离得到化合物 **14** (3 mg)。第五部分 Fr. 5 经 MCI 柱色谱(甲醇-水 90:10 洗脱)脱色之后经凝胶柱 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1 洗脱)分离为5个部分(Fr. 5. 1-5),Fr. 5. 3 经 RP-HPLC 分离得到化合物 **7** (11 mg)、**8** (8 mg) 和 **12** (15 mg)。第六部分 Fr. 6 经硅胶柱色谱分离得到4个部分(Fr. 6. 1-4),Fr. 6. 3 经 RP-HPLC 分离得到化合物 **5** (5 mg) 和 **4** (9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 浅黄色粉末($C_{40}H_{42}O_{12}$); 1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 6.66 (1H, s, H-2), 6.65 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 6.54 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6), 2.74 (1H, dd, $J = 13.6, 6.0$ Hz, H-7a), 2.56 (1H, dd, $J = 13.6, 6.0$ Hz, H-7b), 2.19 (1H, m, H-8), 4.26 (1H, dd, $J = 11.2, 6.5$ Hz, H-9a), 4.07 (1H, dd, $J = 11.2, 5.6$ Hz, H-9b), 6.46 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-11), 7.52 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-12), 7.28 (1H, br. s, H-14), 6.78 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-17), 7.09 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-18), 3.67 (3H, s, OCH₃), 3.80 (3H, s, OCH₃); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 131.3 (C-1), 113.3 (C-2), 147.9 (C-3), 145.1 (C-4), 114.9 (C-5), 121.5 (C-6),

34.3 (C-7), 40.2 (C-8), 64.3 (C-9), 167.1 (C-10), 115.7 (C-11), 145.5 (C-12), 126.0 (C-13), 111.7 (C-14), 148.4 (C-15), 149.8 (C-16), 116.0 (C-17), 123.6 (C-18), 55.8 (OCH₃), 56.2 (OCH₃); ESI-MS m/z 737 [M+Na]⁺, 713 [M-H]⁻。以上核磁数据与文献^[4]中报道的 9,9'-O-di-(E)-feruloyl(-)-secoisolariciresinol 的核磁数据吻合,因此确定该化合物为 9,9'-O-di-(E)-feruloyl(-)-secoisolariciresinol。

化合物 2 黄色粉末($C_{15}H_{10}O_6$); 1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 10.75 (1H, s, 7-OH), 10.07 (1H, s, 4'-OH), 9.35 (1H, s, 3-OH), 8.04 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6); ESI-MS m/z 285 [M-H]⁻。以上核磁数据与文献^[5]中报道的山奈酚(kaempferol)的核磁数据基本一致,因此确定该化合物为山奈酚(kaempferol)。

化合物 3 黄色粉末($C_{15}H_{10}O_7$); 1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.76 (1H, s, 7-OH), 9.56 (1H, s, 3'-OH), 9.32 (1H, s, 3-OH), 9.28 (1H, s, 4'-OH), 7.67 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6); ESI-MS m/z 301 [M-H]⁻。以上核磁数据与文献^[5]中报道的槲皮素(quercetin)的核磁数据基本一致,因此确定该化合物为槲皮素(quercetin)。

化合物 4 黄色粉末($C_{21}H_{20}O_{12}$); 1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 7.66 (1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 5.37 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1"), 3.61~3.06 (6H, m); ESI-MS m/z 487 [M+Na]⁺, 463 [M-H]⁻, 300 [M-164]⁻。以上核磁数据与文献^[6]中报道的金丝桃苷(hyperoside)的核磁数据基本一致,因此确定该化合物为金丝桃苷(hyperoside)。

化合物 5 黄色粉末($C_{21}H_{20}O_{12}$); 1H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 7.57 (2H, m, H-2', 6'), 6.85 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J =$

1.2 Hz, H-6), 5.45 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1"), 3.61 ~ 3.06 (6H, m); ESI-MS m/z 487 [M + Na]⁺, 463 [M-H]⁻, 300 [M-164]⁻。以上核磁数据与文献^[6]中报道的槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside) 的核磁数据基本一致, 因此确定该化合物为槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside)。

化合物 6 黄色粉末 (C₂₁H₂₀O₁₁); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 8.07 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.40 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1"), 5.14 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, OH), 4.82 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, OH), 4.47 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, OH), 4.42 (1H, t, $J = 5.6$ Hz, OH), 3.30 ~ 3.66 (6H, m). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 156.4 (C-2), 133.2 (C-3), 177.5 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.1 (C-7), 93.6 (C-8), 156.4 (C-9), 103.9 (C-10), 120.8 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 115.0 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 101.7 (C-1"), 71.2 (C-2"), 73.1 (C-3"), 67.8 (C-4"), 75.8 (C-5"), 60.2 (C-6"); ESI-MS m/z 471 [M + Na]⁺, 447 [M-H]⁻。以上核磁数据与文献^[7]中报道的山奈酚-3-*O*- β -D-吡喃半乳糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -D-galactopyranoside) 的核磁数据基本一致, 因此确定该化合物为山奈酚-3-*O*- β -D-吡喃半乳糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -D-galactopyranoside)。

化合物 7 黄色粉末 (C₂₁H₂₀O₁₁); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.46 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1"), 5.31 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, OH), 5.02 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, OH), 4.91 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, OH), 4.23 (1H, t, $J = 5.6$ Hz, OH), 3.08 ~ 3.60 (6H, m); ESI-MS m/z 471 [M + Na]⁺, 447 [M-H]⁻。以上核磁数据与文献^[8]中报道的山奈酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside) 的核磁数据基本一致, 因此确定该化合物为山奈酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside)。

化合物 8 苍白色粉末 (C₇H₆O₄); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 9.71 (1H, s, OH), 9.32

(1H, s, OH), 7.33 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 7.28 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5); ESI-MS m/z 153 [M-H]⁻。以上核磁数据与文献^[9]中报道的原儿茶酸 (protocatechuic acid) 的核磁数据基本一致, 因此确定该化合物为原儿茶酸 (protocatechuic acid)。

化合物 9 黄色粉末 (C₁₃H₈O₄); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 12.5 (1H, s, 1-OH), 7.66 (1H, t, $J = 8.2$ Hz, H-3), 7.50 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 7.40 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-8), 7.33 (1H, dd, $J = 9.0, 2.7$ Hz, H-6), 7.00 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-4), 6.74 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2); ESI-MS m/z 227 [M-H]⁻。以上核磁数据与文献^[10]中报道的 1,7-二羟基-9-氧杂蒽酮 (1,7-dihydroxyxanthone) 的核磁数据基本一致, 因此确定该化合物为 1,7-二羟基-9-氧杂蒽酮 (1,7-dihydroxyxanthone)。

化合物 10 白色针状晶体 (C₉H₈O₃); ¹H NMR (Acetone-*d*₅, 600 MHz) δ : 7.59 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H- β), 7.52 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.88 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 6.31 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H- α); ESI-MS m/z 163 [M-H]⁻。以上核磁数据与文献^[9]中报道的对香豆酸 (*p*-coumaric acid) 的核磁数据基本一致, 因此确定该化合物为对香豆酸 (*p*-coumaric acid)。

化合物 11 白色针状晶体 (C₇H₆O₃); ¹H NMR (Acetone-*d*₅, 600 MHz) δ : 7.89 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2, 6), 6.90 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3, 5); ESI-MS m/z 137 [M-H]⁻。以上核磁数据与文献^[11]中报道的对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid) 的核磁数据基本一致, 因此确定该化合物为对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid)。

化合物 12 黄色粉末 (C₂₅H₂₄O₁₂); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ : 7.95 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2", 6"), 6.84 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3", 5"), 6.42 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 6.58 (1H, m, H- β), 5.54 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- α), 5.39 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1"), 4.16 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-6"), 3.99 (1H, dd, $J = 11.8, 6.5$ Hz, H-6"), 3.3 ~ 3.12 (3H, m); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 156.7 (C-2), 133.1 (C-3), 177.5 (C-4), 161.4 (C-5), 99.1 (C-6), 164.7 (C-7), 94.0 (C-8), 156.7 (C-9), 104.0 (C-10), 121.0 (C-1'), 131.0 (C-2'), 115.3 (C-3'), 160.2 (C-4'), 115.3 (C-5'), 131.0

(C-6'), 100.9 (C-1''), 74.3 (C-2''), 76.4 (C-3''), 70.3 (C-4''), 74.3 (C-5''), 62.8 (C-6''), 165.3 (C-C=O), 122.0 (C- α), 145.1 (C- β), 17.7 (CH₃); ESI-MS m/z 539 [M + Na]⁺, 515 [M-H]⁻, 285 [M-230]⁻。以上核磁数据与文献^[12]中报道的山奈素-3-O-(6''-O-巴豆酰)- β -D-葡萄糖苷 (kaempferol-3-O-(6''-O-crotonoyl- β -D-glucopyranoside) 的核磁数据基本一致,因此确定该化合物为山奈素-3-O-(6''-O-巴豆酰)- β -D-葡萄糖苷 (kaempferol-3-O-(6''-O-crotonoyl)- β -D-glucopyranoside)。

化合物 13 黄色粉末 (C₁₃H₈O₆); ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz) δ : 7.34 (1H, s, H-2), 6.80 (1H, s, H-4), 6.30 (1H, s, H-5), 6.13 (1H, s, H-8); ESI-MS m/z 259 [M-H]⁻。以上核磁数据与文献^[13]中报道的1,3,6,7-四羟基-9-氧杂蒽酮 (1,3,6,7-tetrahydroxyxanthone) 的核磁数据基本一致,因此确定该化合物为1,3,6,7-四羟基-9-氧杂蒽酮 (1,3,6,7-tetrahydroxyxanthone)。

化合物 14 白色粉末 (C₇H₆O₅); 254 nm 下紫无吸收; ¹H NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.06 (2H, s, H-2,6); 以上核磁数据与文献^[14]中报道的没食子酸的核磁数据基本一致,并与没食子酸标准品共薄层色谱, R_f 值相同,因此确定该化合物为没食子酸。

化合物 15 白色晶体 (C₂₉H₅₀O); 与 β -谷甾醇标准品共薄层色谱,在多种溶剂系统中展开, R_f 值相同,故鉴定化合物 15 为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

参考文献

- 1 Yin ZQ(殷志琦), Wang Y(王英), Zhang DM(张冬梅), *et al.* Advanceson chemical investigation of *Hypericum*. *Chin Wwild Plant Res*(中国野生植物资源), 2004, 23: 6-7.
- 2 Editorial Committee of Flora Reipublicae Popularia Sinicae (中国科学院中国植物志编辑委员会). *Flora of China*(中国植物志). Beijing: Science Press, 1990. 2-71.
- 3 Zhang LJ(张林静), Hu ZH(胡正海), Zhao GF(赵桂仿). An overview and some suggestions on studies of medical plants in genus *Hypericum*. *Chin Trad Pat Med*(中成药), 1999, 21: 647-650.
- 4 Moon, Surk-Sik, Rahman, *et al.* Hanultarin, a cytotoxic lignan as an inhibitor of actin cytoskeleton polymerization from the

- seeds of *Trichosanthes kirilowii*. *Bioorg Med Chem*, 2008, 16: 7264-7269.
- 5 Zhang XR(张晓璐), Peng SL(彭树林), Xiao GC(肖顾昌), *et al.* chemical constituents of *Lysimachia candida*. *Chin J Appl Environ Biol*(应用与环境生物学报), 1998, 4: 145-147.
- 6 Zhang ZL(张忠立), Zuo YL(左月明), Xu L(徐璐), *et al.* Studies on chemical components of flavonoids in aerial part of *Saururus chinensis*. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2011, 42: 1490-1493.
- 7 Zheng Y(郑莹), li XW(李绪文), Gui MY(桂明玉), *et al.* Studies on flavonoids from stems and leaves of *Panax notoginseng*. *Chin Pharm J*(中国药学杂志), 2006, 41: 176-177.
- 8 Mei WL(梅文莉), Yang Y(杨勇), Ni W(倪伟), *et al.* Flavonoids from *Knema globularia*. *Acta Botanica Yunnanica*(云南植物研究), 2000, 22: 358-360.
- 9 Liu HX(刘红霞), Liu ZX(刘召喜), Jiang QH(姜清华), *et al.* Phenolic constituents of whole plant of *Agrimonia pilosa Ledeb.* *J Shenyang Pham Univ*(沈阳药科大学学报), 2010, 27: 286-289.
- 10 Kang JM(康佳敏), Ouyang YS(欧阳胜), Xiao BK(肖炳坤), *et al.* Isolated and indemmification of the chemical constituents from the *Hypericum sampsonii Hance*. *Lishizhen Med Mater Med Res*(时珍国医国药), 2011, 11: 2641-2642.
- 11 Gao HX(高浩学), Ding AW(丁安伟), Tang YP(唐于平), *et al.* Chemical constituents from the rhizomas of *Phragmites communis*. *Chin J Nat Med*(中国天然药物), 2009, 7: 196-198.
- 12 Shi JG(石建功), Jia ZJ(贾忠建), Li Y(李瑜), *et al.* Studies on the chemical constituents of *Saussurea japonica* (Thunb) DC. *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报), 1991, 12: 906-909.
- 13 Shen J(沈杰). Study on the chemical constituents of two *Garicinia* plants. Beijing: Peking Union Medical College(中国协和医科大学), PhD. 2006.
- 14 Zhao HY(赵焕新), Bai H(白虹), Li W(李巍), *et al.* Chemical constituents from *Polygonum capitatum*. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2011, 23: 262-266.
- 15 Waka Hashida, Naonobu Tanaka, Yoshihisa Takaishi. Prenylated xanthenes from *Hypericum ascyron*. *J Nat Med*, 2007, 61: 371-374.