

- [14] 张雪, 宋启示. 锈毛千斤拔根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 865-868.
- [15] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第 7 分册. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [16] Adams R P. *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Quadrupole Mass Spectroscopy* [M]. Chicago: Allured Publishing Corporation, 2001.
- [17] Banerji A, Rita R. Aurantiamides, a new class of modified dipeptides from *Piper aurantiacum* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20: 2217-2220.

甘肃棘豆的化学成分研究

巩红飞^{1,2}, 杨爱梅^{1*}, 柳军玺^{2*}, 邸多隆²

(1. 兰州理工大学生命科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要:目的 系统研究甘肃棘豆的化学成分。方法 利用普通硅胶柱色谱对甘肃棘豆乙醇提取物进行化学成分分离, 并运用超导核磁(NMR)及高分辨质谱(HR-ESI-MS)等现代波谱技术, 结合文献资料的已知化合物波谱数据对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 从甘肃棘豆分离并鉴定了 13 个化合物, 分别为鼠李柠檬素(1)、鼠李柠檬素-3-O-β-D-半乳糖苷(2)、鼠李柠檬素-3-O-β-D-半乳糖-4'-O-β-D-葡萄糖苷(3)、(±)-10-甲氧基美迪紫檀素(4)、7β-羟基-β-谷甾醇(5)、7α-羟基-β-谷甾醇(6)、5, 11-豆甾二烯-3-醇(7)、β-谷甾醇(8)、β-胡萝卜素(9)、大豆皂苷 B(10)、大豆皂苷(11)、大豆皂苷(12)、DL-3-O-甲基-肌醇(13)。结论 以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词:甘肃棘豆; 棘豆属; 豆科

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)02-0187-04

Studies on chemical constituents of *Oxytropis kansuensis*

GONG Hong-fei^{1,2}, YANG Ai-mei¹, LIU Jun-xi², DI Duo-long²

(1. College of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Oxytropis kansuensis* systematically.

Methods Silica gel column chromatographic method was used to isolate and purify the constituents from the extract of *O. kansuensis*. The structures of the compounds were elucidated by various spectroscopic methods including NMR spectrometer and high resolution mass spectrometry, and the known compounds were identified on the basis of comparing their NMR data with those of corresponding compounds in the literature.

Results Thirteen compounds were isolated from *O. kansuensis* and elucidated as rhamnocitrin (1), rhamnocitrin-3-O-β-D-galactopyranoside (2), rhamnocitrin-3-O-β-D-galactopyranoside-4'-O-β-D-glucuronospyranoside (3), (±)-10-methoxymedicarpin (4), 7β-hydroxysitosterol (5), 7α-hydroxysitosterol (6), 5, 11-stigmastadien-3β-ol (7), β-sitosterol (8), β-daucosterin (9), soyasapogenol B (10), 3-O-[β-D-glucopyranosyl (1-2)-β-D-glucopyranosyl] soyasapogenol B (11), 3-O-[α-L-rhamnopyranosyl (1-2)-β-D-glucopyranosyl (1-2)-β-D-glucopyranosyl] soyasapogenol B (12), DL-3-O-methyl-inositol (13). **Conclusion** The compounds are all isolated from this plant for the first time.

Key words: *Oxytropis kansuensis* Bunge; *Oxytropis* DC; Leguminosae

甘肃棘豆 *Oxytropis kansuensis* Bunge 为豆科棘豆属一种药用植物, 具有较强的药理活性, 尤其在

藏药和蒙药中使用较多, 具有解毒医疮、止血利尿之功效, 治疗各种内出血症^[1]。研究表明棘豆属植物

* 收稿日期: 2009-08-16

基金项目: 中国科学院重大方向性项目(KGCX2-SW-213-08); 中国科学院“百人计划”资助项目; 中国科学院西部之光项目资助

作者简介: 巩红飞, 男, 甘肃庆阳人, 硕士研究生, 从事天然产物活性成分的研究。

* 通讯作者 柳军玺 Tel: (0931) 4968249 E-mail: liujx@lzb.ac.cn

杨爱梅 Tel: (0931) 2976703 E-mail: aimeiyang@163.com

中含有的喹诺里西定类生物碱(如苦马豆素)具有较强的细胞毒及免疫增强作用,有较好的抗癌活性,但文献显示棘豆属植物大多为有毒植物^[2~4]。为中、藏药的临床慎重应用以及新药开发的需要,有必要对甘肃棘豆的化学成分进行系统的研究。

本实验对甘肃棘豆乙醇提取物进行系统的化学成分研究,从中分离得到16个化合物,并运用超导核磁及高分辨质谱,结合文献报道的已知化合物波谱数据鉴定其中的13个化合物,分别为鼠李柠檬素(1)、鼠李柠檬素-3-O-β-D-半乳糖苷(2)、鼠李柠檬素-3-O-β-D-半乳糖-4-O-β-D-葡萄糖苷(3)、(±)-10-甲氧基美迪紫檀素(4)、7β-羟基-β-谷甾醇(5)、7α-羟基-β-谷甾醇(6)、5,11-豆甾二烯-3-醇(7)、β-谷甾醇(8)、β-胡萝卜苷(9)、大豆皂醇B(10)、大豆皂苷(11)、大豆皂苷(12)、DL-3-O-甲基-肌醇(13)。化合物3为首次从该属植物中分离得到,其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

X—4 数字显微熔点测定仪; Varian INOVA-400MHz 核磁共振仪,溶剂为 CDCl₃ 或 DMSO-*d*₆; Bruker APEX 高分辨质谱仪。柱色谱硅胶(200~300目)、薄层色谱硅胶(GF₂₅₄)均为青岛海洋化工厂产品,所用试剂均为分析纯。

甘肃棘豆 *Oxytropis kansuensis* Bunge, 2005年8月采于甘肃省永登县,由兰州大学药学院马志刚教授鉴定,植物标本(ZY-05-02)保存于中国科学院兰州化学物理研究所/甘肃省天然药物重点实验室。

2 提取与分离

甘肃棘豆 4.0 kg,粉碎,75%的工业乙醇冷浸提取3次,每次7 d,浸提液滤过,减压回收乙醇至无醇味,得浸膏 576 g,将浸膏混悬于2 000 mL 蒸馏水中,分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,各萃取3次,萃取液回收溶剂得石油醚萃取物(15 g)、醋酸乙酯萃取物(90 g)、正丁醇萃取物(170 g)。

醋酸乙酯萃取物以硅胶(100~200目)拌样,用硅胶(200~300目,1 600 g)进行柱色谱,以氯仿-甲醇开始梯度洗脱,500 mL 为一份,UV 薄板检测或硫酸显色检测,合并相同流份,得 Fr. 1(20 g)、Fr. 2(30 g)、Fr. 3(14 g)、Fr. 4(7 g)4个组分。Fr. 1组分以石油醚-丙酮(2:1)为流动相,柱色谱得化合物4(19 mg)和8(40 mg)。Fr. 2组分以氯仿-醋酸乙酯-甲醇(3:2:1)为流动相柱色谱得化合物5(20 mg)、6(12 mg)和7(10 mg)。Fr. 3以氯仿-甲醇(4:1)为流动相硅胶柱色谱得化合物10(16 mg)

和1(13 mg)。

正丁醇部分进行柱色谱,以氯仿-甲醇开始梯度洗脱,500 mL 为一份,UV 薄板检测或硫酸显色检测,合并相同流份,得 Fr. 1(8 g)、Fr. 2(34 g)、Fr. 3(65 g)3个组分。Fr. 1组分以氯仿-甲醇(10:1)反复柱色谱得化合物2(20 mg)和9(40 mg)。Fr. 2组分以氯仿-甲醇(10:2)反复柱色谱得化合物3(20 mg)。Fr. 3组分以氯仿-甲醇-水为洗脱液进行柱色谱得化合物11(11 mg)、12(15 mg)和13(16 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:黄色粉末状固体,¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.5(OH-5), 10.1(OH-7), 9.5(OH-3), 8.06(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2',6'), 6.92(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3',5'), 6.73(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.34(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 3.85(3H, CH₃O); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 147.2(C-2), 135.9(C-3), 176.0(C-4), 160.4(C-5), 97.5(C-6), 164.9(C-7), 92.0(C-8), 156.1(C-9), 104.0(C-10), 121.6(C-1), 129.6(C-2), 115.5(C-3), 159.3(C-4), 115.5(C-5), 129.6(C-6), 56.0(CH₃O), 以上数据与文献一致^[5], 化合物1确定为鼠李柠檬素。

化合物2:黄色粉末状固体,¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.5(OH-5), 10.1(OH-7), 8.10(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2',6'), 6.86(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3',5'), 6.73(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.37(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 5.42(1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-gal-1), 3.85(3H, CH₃O); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.3(C-2), 133.5(C-3), 177.7(C-4), 160.0(C-5), 97.9(C-6), 160.9(C-7), 92.3(C-8), 156.7(C-9), 105.0(C-10), 120.8(C-1), 131.0(C-2), 115.1(C-3), 160.9(C-4), 115.1(C-5), 131.0(C-6), 56.1(CH₃O), galactose: 101.5(C-1), 75.8(C-2), 73.1(C-3), 67.9(C-4), 71.2(C-5), 60.2(C-6), 以上数据与文献相同^[6], 化合物2鉴定为鼠李柠檬素-3-O-β-D-半乳糖苷。

化合物3:黄色粉末状固体,¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.5(OH-5), 8.14(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2',6'), 7.10(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3',5'), 6.72(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.37(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.38(1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-gal-1), 4.97(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-gluc-1), 3.81(3H, CH₃O); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ:

156.5 (C-2), 134.2 (C-3), 177.8 (C-4), 160.7 (C-5), 98.1 (C-6), 165.3 (C-7), 92.6 (C-8), 156.0 (C-9), 105.1 (C-10), 123.7 (C-1), 130.9 (C-2), 115.9 (C-3), 159.5 (C-4), 115.9 (C-5), 130.9 (C-6), 56.3 (CH₃O), galactose: 101.7 (C-1), 71.2 (C-2), 73.2 (C-3), 67.9 (C-4), 75.9 (C-5), 60.2 (C-6); glucose: 100.1 (C-1), 73.0 (C-2), 76.4 (C-3), 69.5 (C-4), 77.1 (C-5), 60.5 (C-6), 以上数据与文献相同^[7], 化合物3鉴定为鼠李柠檬素-3-O-β-D-半乳糖-4-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物4: 无色针晶, ESI-MS m/z : [M]⁺ 300.1。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.35 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1), 6.97 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-7), 6.55 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-2), 6.51 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-8), 6.34 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3), 5.53 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-11a), 4.26 (1H, dd, J = 9.6, 3.6 Hz, H-6), 3.59 (1H, m, H-6a), 3.60 (1H, dd, J = 9.6, 3.6 Hz, H-6), 3.77 (6H, s, CH₃O); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 133.0 (C-1), 110.3 (C-2), 159.5 (C-3), 103.7 (C-4), 157.4 (C-4a), 66.7 (C-6), 40.0 (C-6a), 122.7 (C-6b), 119.2 (C-7), 105.0 (C-8), 154.0 (C-9), 134.9 (C-10), 60.1 (MeO-10), 152.4 (C-10a), 79.6 (C-11a), 112.5 (C-11b), 56.4 (MeO-9)。其NMR数据与文献完全相同^[8-10], 化合物4确定为(±)-10-甲氧基美迪紫檀素。

化合物5: 无色针晶, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.27 (1H, m, H-6), 3.53 (1H, m, H-3), 3.82 (1H, m, H-7), 1.03 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.82 (3H, m, H-29), 0.81 (3H, m, H-26), 0.78 (3H, m, H-28), 0.67 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 36.9 (C-1), 31.6 (C-2), 71.4 (C-3), 41.7 (C-4), 143.5 (C-5), 125.4 (C-6), 73.4 (C-7), 40.9 (C-8), 48.2 (C-9), 36.4 (C-10), 21.1 (C-11), 39.5 (C-12), 42.9 (C-13), 55.3 (C-14), 26.4 (C-15), 28.6 (C-16), 55.9 (C-17), 11.8 (C-18), 19.2 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29), 以上数据与7β-羟基-β-谷甾醇基本一致^[11], 化合物5确定为7β-羟基-β-谷甾醇。

化合物6: 无色针晶, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.59 (1H, m, H-6), 3.83 (1H, m, H-7), 3.57 (1H, m, H-3), 0.97 (3H, s, H-19), 0.91 (1H, d, J = 6.8 Hz), 0.82 (3H, m, H-29), 0.80 (3H, m,

H-26), 0.78 (3H, m, H-27), 0.66 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 37.0 (C-1), 31.4 (C-2), 71.4 (C-3), 42.0 (C-4), 146.2 (C-5), 123.9 (C-6), 65.4 (C-7), 30.9 (C-8), 42.2 (C-9), 37.5 (C-10), 20.7 (C-11), 39.2 (C-12), 42.1 (C-13), 49.4 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 55.7 (C-17), 11.6 (C-18), 18.2 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 25.9 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与7α-羟基-β-谷甾醇基本一致^[11], 化合物6确定为7α-羟基-β-谷甾醇。

化合物7: 无色针晶, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.93 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-11), 6.83 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-12), 5.32 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-5), 3.50 (1H, m, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 37.2 (C-1), 31.6 (C-2), 71.8 (C-3), 42.2 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.6 (C-8), 50.1 (C-9), 31.8 (C-10), 131.8 (C-11), 121.7 (C-12), 33.9 (C-13), 56.7 (C-14), 24.2 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 11.8 (C-18), 19.4 (C-19), 36.1 (C-20), 16.5 (C-21), 33.9 (C-22), 26.0 (C-23), 36.1 (C-24), 29.0 (C-25), 18.8 (C-26), 19.0 (C-27), 25.9 (C-28), 19.4 (C-29)。以上数据与文献相同^[11], 故化合物7鉴定为5,11-豆甾二烯-3-醇。

化合物8: 无色针晶, mp 138 ~ 140。TLC遇硫酸加热显红色, 薄层色谱R_f值与β-谷甾醇对照品一致。NMR数据与文献值相同^[11], 化合物8确定为β-谷甾醇。

化合物9: 白色粉末, mp 304 ~ 305, 薄层色谱R_f值与β-胡萝卜苷对照品一致, 且混合熔点不下降。NMR数据与文献相同^[12], 化合物9确定为β-胡萝卜苷。

化合物10: 白色针晶, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.23 (3H, s, H-30), 1.09 (3H, s, H-26), 1.02 (3H, s, H-29), 0.92 (3H, s, H-23), 0.89 (3H, s, H-27), 0.87 (3H, s, H-25), 0.85 (3H, s, H-28), 5.23 (1H, t, J = 7.2, 3.2 Hz, H-22), 4.20 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-24), 3.32 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-24), 3.44 (2H, m, H-21), 3.20 (1H, dd, J = 2.4, 10.2 Hz, H-3); ¹³C-NMR数据见表1。其¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献一致^[13], 化合物10鉴定为大豆皂醇B。

化合物11: 白色粉末状固体, HESI-ESI-MS m/z : 795.453 4 [M - H]⁻ ([C₄₂H₅₈O₁₄ - H]⁻) 的计算值为

795.453 6); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.06 (3H, s, H-30), 1.04 (3H, s, H-26), 0.89 (3H, s, H-29), 0.92 (3H, s, H-23), 0.83 (3H, s, H-27), 0.79 (3H, s, H-25), 0.74 (3H, s, H-28), 5.14 (1H, t, $J = 5.2, 3.2$ Hz, H-22), 4.57 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-gluc-1), 4.30 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-gluA-1); $^{13}\text{C-NMR}$ 见表1。其NMR数据与文献相同^[14], 化合物11鉴定为大豆皂苷, 即3-*O*-(β -D-葡萄糖基(1-2)- β -D-葡萄糖醛酸基)-大豆苷元B。

化合物12: 白色粉末状固体, $\text{HE-ESI-MS } m/z$: 941.512 4 [$\text{M} - \text{H}$] $^-$ [$\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{O}_{14} - \text{H}$] $^-$ 的计算值为 941.511 5); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.15

表1 化合物10~12的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据(DMSO- d_6 , 400 MHz)

Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$ Data of compounds 10 - 12 (DMSO- d_6 , 400 MHz)

序号	苷元 δ_c				序号	糖 δ_c	
	10	11	12			11	12
1	39.6	38.9	38.1	gluA	1	103.1	104.8
2	28.2	28.3	28.3		2	80.2	79.3
3	80.8	89.7	90.5		3	77.0	77.5
4	44.7	44.6	44.6		4	73.3	74.0
5	55.8	55.4	55.3		5	76.4	76.7
6	18.3	18.1	17.9		6	172.2	173.1
7	33.0	32.7	32.7	glc	1	101.3	103.8
8	39.6	39.9	39.9		2	77.1	68.8
9	47.6	47.0	46.9		3	76.7	76.7
10	37.3	37.0	37.0		4	71.7	78.9
11	23.7	23.3	23.3		5	74.0	74.1
12	122.3	121.7	121.6		6	60.2	60.2
13	143.9	144.1	144.1	rha	1		100.2
14	42.0	42.9	42.9		2		70.5
15	27.6	27.9	27.9		3		72.3
16	28.1	28.4	28.3		4		74.0
17	38.3	38.2	38.1		5		68.8
18	46.1	44.6	44.6		6		18.0
19	47.7	47.0	46.9				
20	30.4	30.3	30.2				
21	42.7	42.9	42.9				
22	76.5	76.4	76.4				
23	23.7	22.1	22.1				
24	64.5	62.2	63.8				
25	16.1	15.4	15.3				
26	16.8	16.7	16.6				
27	25.8	25.6	25.5				
28	20.0	21.1	20.3				
29	33.0	32.7	32.7				
30	28.2	28.4	28.3				

(1H, t, $J = 5.2, 2.0$ Hz, H-22), 4.99 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-gluA), 4.79 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-gluc-1), 4.60 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-rha-1); $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。其NMR数据与文献相同^[15], 化合物12鉴定为大豆皂苷, 即3-*O*-(α -L-鼠李糖基(1-2)- β -D-葡萄糖醛酸基)-大豆苷元B。

化合物13: 白色粉末状固体, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 4.74 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 4.66 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5), 3.41 (3H, s, H-MeO), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 72.5 (C-1), 70.1 (C-2), 83.9 (C-3), 72.7 (C-4), 70.9 (C-5), 72.0 (C-6)。以上数据与文献一致^[16], 化合物13鉴定为DL-3-*O*-甲基-肌醇。

参考文献:

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国植物志 [M]. 第79卷. 北京: 科学出版社, 1984.
- [2] Alison A, George W, Naoki A, et al. Polyhydroxylated alkaloids-natural occurrence and therapeutic applications [J]. *Phytochemistry*, 2001, 56(3): 265-295.
- [3] 李玉林, 廖志新, 索有瑞. 棘豆属植物化学成分研究概况 [J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(5): 75-79.
- [4] 童德文, 曹光荣, 李绍君. 甘肃棘豆中苦马豆素的分离与鉴定 [J]. 西北农林科技大学学报, 2001, 29(3): 5-7.
- [5] Marco J, Barber áO, Sanz J. Flavonol glycosides from *Anthyllis onobrychioides* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(10): 2471-2472.
- [6] Barber áO, Sanz J, Juan S, et al. Further flavonol glycosides from *Anthyllis onobrychioides* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(10): 2361-2365.
- [7] Marco J, Barbera O, Sanz J, et al. A new flavonol diglycoside from *Anthyllis onobrychioides* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(1): 151-152.
- [8] Soby S, Caldera S, Bates R, et al. Detoxification of the phytoalexins maackiain and medicarpin by fungal pathogens of alfalfa [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(3): 759-765.
- [9] 李国玉, 王金辉, 李 铎, 等. 苦马豆果皮中紫檀烷和异黄酮类化合物的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2003, 13(4): 215-218.
- [10] 顾 莹, 黄仲达, 刘永和. 沙苑子有效成分的研究 [J]. 药学报, 1997, 32(1): 59-61.
- [11] 徐润生, 袁 珂, 殷明文, 等. 羽芒菊化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1015-1018.
- [12] 林 绥, 李援朝, 郭玉瑜, 等. 地稔的化学成分研究 () [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1192-1195.
- [13] Kitagawa I. Revised structures of soyasapogenols A, B and E oleanene-sapogenols from soybean [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(6): 2294-2297.
- [14] 张荣奇, 贾忠建, 程东亮, 等. 黄花棘豆化学成分的研究 () [J]. 高等学校化学学报, 1989, 10(9): 901-904.
- [15] Sun R Q, Jia Z J, Cheng D L. Three saponins from *Oxytropis* species [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(8): 2707-2709.
- [16] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第7分册. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1999.