

木荷茎的化学成分研究

徐文,周光雄,戴毅,姚新生

(暨南大学中药及天然药物研究所 广东省高校中药药效物质基础与创新药物研究重点实验室,广东 广州 510632)

摘要:目的 对山茶科植物木荷 *Schima superba* 茎中化学成分进行分离鉴定。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex L H-20 柱色谱和 HPLC 等色谱方法进行成分分离,采用 NMR、质谱等波谱学方法进行结构鉴定。结果 从木荷茎中分离鉴定了 12 个化合物,分别为 camelliagenin A (1)、Al-barrigenol (2)、barringtonol C (3)、2,6-二甲氧基苯醌 (2,6-dimethoxybenzoquinone, 4)、2,4,6-三甲氧基苯酚 (2,4,6-trimethoxyphenol, 5)、丁香酸 (syringic acid, 6)、松柏醛 (coniferyl aldehyde, 7)、丁香醛 (syringaldehyde, 8)、山柰酚 (kaempferol, 9)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside, 10)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃半乳糖苷 (quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside, 11) 和 acernikol (12)。结论 以上化合物均为首次从该种植物中分离得到,除化合物 2 以外,其他化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词:木荷;山茶科;槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2010)06-0863-04

Chemical constituents in stems of *Schima superba*

XU Wen, ZHOU Guang-xiong, DAI Yi, YAO Xin-sheng

(Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of TCM and New Drugs Research, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the stems of *Schima superba*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by chromatography on silica gel, Sephadex L H-20 column, and HPLC. Their structures were determined on the basis of spectral data analyses. **Results** Twelve compounds were isolated, and structures were identified as camelliagenin A (1), Al-barrigenol (2), barringtonol C (3), 2,6-dimethoxybenzoquinone (4), 2,4,6-trimethoxyphenol (5), syringic acid (6), coniferyl aldehyde (7), syringaldehyde (8), kaempferol (9), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (10), quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside (11), and acernikol (12), respectively. **Conclusion** All the compounds are isolated from this plant and plants of *Schima* Reinw except compound 2 for the first time.

Key words: *Schima superba* Gardn. et Champ.; Theaceae; quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside

山茶科植物木荷 *Schima superba* Gardn. et Champ., 也称荷木、荷树, 为常绿乔木, 广泛分布于长江流域以南各省区。该植物全株有毒, 曾在 20 世纪 70 年代用于熬制农药。民间认为其根皮和茎皮具有祛风湿、利水消肿、止痛、催吐等功效^[1], 但对该植物的化学成分的研究尚未见报道。本课题组的前期药理实验表明, 木荷茎的醇提取物经水-氯仿萃取得到的氯仿萃取部位有较好的抑制肿瘤细胞生长活性。为了进一步从中获得具有抑制肿瘤细胞生长活性的单体化合物, 本实验对该氯仿萃取部位进行了系统的化学成分研究。从氯仿萃取部位中分离鉴定了 12 个化合物, 分别是 camelliagenin A (1)、Al-

barrigenol (2)、barringtonol C (3)、2,6-二甲氧基苯醌 (2,6-dimethoxybenzoquinone, 4)、2,4,6-三甲氧基苯酚 (2,4,6-trimethoxyphenol, 5)、丁香酸 (syringic acid, 6)、松柏醛 (coniferyl aldehyde, 7)、丁香醛 (xyringaldehyde, 8)、山柰酚 (kaempferol, 9)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside, 10)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃半乳糖苷 (quercetin-3-O-β-D-galactopyranoside, 11) 和 acernikol (12)。

1 仪器、试剂和材料

X-5 型显微熔点测定仪, Brucker AVANCE 400 型核磁共振仪, Finnigan LCQ Advantage MAX

①收稿日期: 2009-10-26

作者简介: 徐文, 暨南大学药学院 2006 级硕士研究生, 研究方向为天然药物化学, 现在广东中医院中药制剂室工作。

*通讯作者: 周光雄 Tel: (020) 85221469 E-mail: guangxzh@sina.com

质谱仪, Sephadex LH-20 柱色谱 (Pharmacia 公司), ODS 柱色谱 (Merck 公司), 柱色谱和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 试剂规格为分析纯或色谱纯。实验用药材采自安徽省绩溪县家朋乡石岭午, 经周光雄教授鉴定为木荷 *Shima superba* Gardn. et Champ. 的茎。

2 提取与分离

木荷茎 5 kg, 粉碎后经 95% 乙醇热提, 回收溶剂得浸膏 (200 g), 通过溶剂萃取分别得到石油醚萃取部位 (50 g)、氯仿部位 (40 g)、醋酸乙酯部位 (35 g) 及水层残余物 (60 g)。其中, 通过 MTT 法细胞毒性分析确定氯仿部位为细胞毒活性部位, 用于进一步成分分离鉴定研究。经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、制备型 HPLC 等方法分离, 得到化合物 1~12。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色方晶 (甲醇), Liebermann-Burchard 试验呈阳性, Molish 试验呈阴性, 提示为三萜类化合物, ESI-MS m/z : 497 $[M + Na]^+$, 971 $[2M + Na]^+$, 提示相对分子质量 474, 结合 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) 及 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD), 推测分子式为 $C_{30}H_{50}O_4$ 。 δ_H 0.78、0.89、0.95、0.96、0.97、0.98、1.43 出现的 5 个角甲基信号, δ_H 5.26 及 δ_C 123.9、144.4 提示化合物具有 olean-12-en 基本骨架的三萜, δ_C 79.7、74.8、70.1 和 69.3 显示化合物有 4 个羟基。结合 HSQC、DEPT、HMBC、 1H - 1H COSY 谱 (图 1), 表明化合物 1 为 3, 16, 22, 28-四羟基-齐墩果烷-12-烯。

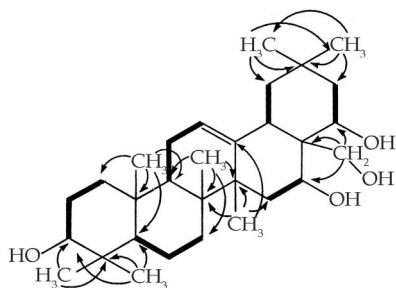


图 1 化合物 1 的 HMBC 相关和 1H - 1H COSY

Fig 1 Key correlations of HMBC and 1H - 1H COSY of compound 1

通过 H-3 (dd, $J = 11.6, 5.1$ Hz) 的裂分情况及耦合常数可知 H-3 处在 a 键, 表明 3 位羟基为 β 取代。根据 H-16 裂分情况 (br. s) 可知 16 位羟基为 α 取代, 因为当 16 位羟基为 α 取代时, H-16 处在 e 键, 其与 15 位两个氢的二面角约为 60° , 此时 H-16 分别与邻位 Ha-15、Hb-15 之间所形成的耦合常数

比较小且接近, 呈 t 峰 ($J = 2 \sim 3$ Hz) 或 br. s 峰。根据 16 位 δ_C 69.3 也能推测 16 位羟基的构型, 当 16 位羟基为 α 型时 δ 值约为 68, β 型时 δ 值约为 77^[2]。根据 H-22 (dd, $J = 12.2, 5.3$ Hz) 的裂分情况及耦合常数可知其处在 a 键上, 与邻位上的二个氢的二面角分别约为 180° 和 60° , 此时的 22 位羟基为 α 取代。

综上所述, 化合物 1 的结构可确定为 olean-12-ene-3 β , 16 α , 22 α , 28-tetrol, 即为 camelliagenin A^[2]。

化合物 1 的 NMR 数据归属如下: 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.26 (1H, br. s, H-12), 4.34 (1H, br. s, H-16), 4.03 (1H, dd, $J = 12.2, 5.3$ Hz, H-22), 3.52 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-28a), 3.32 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-28b), 1.43 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, s, H-23), 0.96 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-26), 0.89 (3H, s, H-29), 0.78 (3H, s, H-24)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 144.4 (C-13), 123.9 (C-12), 79.7 (C-3), 74.8 (C-22), 70.1 (C-28), 69.3 (C-16), 56.8 (C-5), 48.3 (C-19), 48.2 (C-9), 45.8 (C-21), 45.2 (C-17), 43.0 (C-18), 42.8 (C-14), 41.0 (C-8), 40.0 (C-1), 39.9 (C-4), 38.1 (C-10), 34.9 (C-15), 34.0 (C-7), 33.8 (C-29), 32.3 (C-20), 28.7 (C-23), 27.9 (C-2), 27.6 (C-27), 25.4 (C-30), 24.6 (C-11), 19.5 (C-6), 17.3 (C-26), 16.3 (C-24), 16.1 (C-25)。

化合物 2: 白色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 489 $[M - 1]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 5.50 (1H, m, H-12), 5.07 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, H-16), 4.63 (1H, dd, $J = 6, 12.5$ Hz, H-22), 4.50 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, H-15), 4.17 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-28a), 3.76 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-28b), 3.49 (1H, dd, $J = 6, 9.5$ Hz, H-3), 2.89 (1H, dd, $J = 12.1, 12.1$ Hz, H-19a), 2.78 (1H, dd, $J = 12.5, 12.5$ Hz, H-21a), 2.50 (1H, dd, $J = 4.3, 12.1$ Hz, H-18), 2.17 (2H, m, H-7), 2.00 (2H, m, H-11), 1.88 (2H, m, H-2), 1.86 (3H, s, H-27), 1.85 (1H, m, H-21b), 1.84 (1H, m, H-9), 1.66 (1H, m, H-1a, 6a), 1.49 (1H, m, H-6b), 1.31 (1H, dd, $J = 8.9, 4.3$ Hz, H-19b), 1.24 (3H, s, H-23), 1.16 (3H, s, H-29), 1.12 (3H, s, H-26), 1.08 (3H, s, H-30), 1.09 (1H, m, H-1b), 1.06 (3H, s, H-24), 0.96 (1H, m, H-5), 0.99 (3H, s, H-25)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 145.1 (C-13), 124.2 (C-12), 78.1 (C-3), 74.4 (C-22), 72.7 (C-16), 69.7 (C-28), 67.4 (C-15),

55. 4(C-5), 48. 3(C-14), 47. 4(C-9, 19), 45. 6(C-21), 45. 0(C-17), 43. 3(C-18), 41. 5(C-8), 39. 4(C-1, 4), 37. 5(C-10), 36. 7(C-7), 33. 7(C-29), 31. 7(C-20), 28. 7(C-23), 28. 2(C-2), 25. 5(C-30), 24. 0(C-11), 21. 2(C-27), 19. 1(C-6), 17. 6(C-26), 16. 6(C-24), 16. 0(C-25)。以上数据与文献报道的 Al-barrigenol 一致^[3], 故鉴定为 Al-barrigenol。

化合物 3: 白色针晶(丙酮), ES+MS m/z : 489 $[M - 1]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 5. 45 (1H, m, H-12), 5. 04 (1H, m, H-16), 4. 78 (1H, d, $J = 9. 5$ Hz, H-22), 4. 63 (1H, d, $J = 9. 5$ Hz, H-21), 4. 03 (1H, d, $J = 10. 2$ Hz, H-28a), 3. 74 (1H, d, $J = 10. 2$ Hz, H-28b), 3. 48 (1H, dd, $J = 9. 2, 5. 5$ Hz, H-3), 2. 81 (1H, dd, $J = 13. 0, 4. 5$ Hz, H-18), 1. 86 (3H, s, H-27), 1. 40 (3H, s, H-30), 1. 34 (3H, s, H-29), 1. 24 (3H, s, H-23), 1. 07 (3H, s, H-24), 0. 98 (6H, s, H-25, 26)。¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 143. 9(C-13), 123. 0(C-12), 78. 7(C-21), 78. 1(C-3), 77. 4(C-22), 68. 5(C-28), 67. 9(C-16), 55. 8(C-5), 48. 3(C-19), 47. 3(C-17), 47. 2(C-9), 42. 1(C-14), 41. 3(C-18), 40. 1(C-8), 39. 4(C-4), 39. 2(C-1), 37. 3(C-10), 36. 4(C-20), 34. 3(C-15), 33. 3(C-7), 30. 6(C-29), 28. 7(C-23), 28. 2(C-2), 27. 4(C-27), 23. 9(C-11), 19. 5(C-30), 18. 8(C-6), 17. 0(C-26), 16. 6(C-24), 15. 8(C-25)。以上数据与文献报道的 barringtonol C 数据一致^[4], 故鉴定为 barringtonol C。

化合物 4: 黄色针晶(氯仿), mp 185~187 °C。ES+MS m/z : 169 $[M + 1]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5. 84 (2H, s, H-3, 5), 3. 81 (6H, s, 2, 6-OCH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 186. 8(C-4), 176. 6(C-1), 157. 3(C-2, 6), 107. 4(C-3, 5), 56. 5 (2, 6-OCH₃)。以上数据与文献报道的 2, 6-二甲氧基苯醌 (2, 6-dimethoxybenzoquinone) 数据一致^[5], 故鉴定为 2, 6-二甲氧基苯醌。

化合物 5: 无色针晶(甲醇), ES+MS m/z : 183 $[M - 1]^-$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6. 09 (2H, s, H-3, 5), 3. 76 (6H, s, 2, 6-OCH₃), 3. 66 (3H, s, 4-OCH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 155. 0(C-2, 6), 132. 2(C-1), 94. 0(C-3, 5), 61. 2 (4-OCH₃), 56. 4 (2, 6-OCH₃)。以上数据与文献报道的 2, 4, 6-三甲氧基苯酚数据^[6]一致, 故鉴定该化合物为 2, 4, 6-三甲氧基苯酚。

化合物 6: 无色针晶(丙酮), mp 211~213 °C。

ES+MS m/z : 197 $[M - 1]^-$ 。 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 7. 58 (2H, s, H-2, 6), 3. 82 (6H, s, 3, 5-OCH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 169. 1 (COOH), 148. 7(C-3, 5), 142. 3(C-4), 122. 1(C-1), 108. 5(C-2, 6), 56. 3 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道的丁香酸 (syringic acid) 数据^[7]一致, 故鉴定为丁香酸。

化合物 7: 淡黄色胶状固体, ES+MS m/z : 177 $[M - 1]^-$ 。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9. 56 (1H, d, $J = 8. 0$ Hz, H-9), 7. 57 (1H, d, $J = 16. 0$ Hz, H-7), 7. 24 (1H, d, $J = 2. 0$ Hz, H-2), 7. 16 (1H, dd, $J = 8. 0, 2. 0$ Hz, H-6), 6. 84 (1H, d, $J = 8. 0$ Hz, H-5), 6. 63 (1H, dd, $J = 16. 0, 8. 0$ Hz, H-8), 3. 89 (3H, s, -OCH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 196. 3(C-9), 156. 3(C-7), 152. 2(C-4), 149. 6(C-3), 127. 4(C-1), 126. 5(C-6), 125. 3(C-8), 116. 8(C-2, 5), 56. 5(C-10)。以上数据与文献报道的松柏醛 (coniferyl aldehyde) 数据^[8]一致, 故鉴定为松柏醛。

化合物 8: 淡黄色针晶(甲醇), mp 204~206 °C。ES+MS m/z : 181 $[M - 1]^-$ 。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9. 68 (1H, s, H-7), 7. 20 (2H, s, H-2, 6), 3. 81 (6H, s, 3, 5-OCH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 192. 6(C-7), 150. 0(C-3, 5), 129. 1(C-1), 108. 5(C-2, 6), 56. 5 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道的丁香醛 (syringaldehyde) 数据^[8]一致, 故鉴定为丁香醛。

化合物 9: 黄色粉末, mp 276~278 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性, AlCl₃-MeOH 溶液薄层显黄色, 且荧光加强, 提示为黄酮类化合物。 ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) 共有 4 组峰: δ 8. 08 (2H, d, $J = 8. 4$ Hz, H-2', 6'), 6. 91 (2H, d, $J = 8. 4$ Hz, H-3', 5'), 6. 40 (1H, d, $J = 2. 0$ Hz, H-8) 和 6. 18 (1H, d, $J = 2. 0$ Hz, H-6)。通过与文献数据^[9]比较, NMR 数据与山柰酚的一致, 确定该化合物为山柰酚 (kaempferol)。

化合物 10: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, AlCl₃-MeOH 溶液薄层显黄色, 且荧光加强, 提示为黄酮类化合物。ES+MS m/z : 487. 1 $[M + Na]^+$, 463. 2 $[M - H]^-$, 提示相对分子质量为 464。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 6. 19 (1H, s, H-6), 6. 40 (1H, s, H-8), 6. 84 (1H, d, $J = 8. 4$ Hz, H-5'), 7. 57 (1H, o, H-6'), 7. 57 (1H, o, H-2'), 5. 45 (1H, d, $J = 7. 2$ Hz, H-1')。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆,

100 MHz) δ : 177.4 (C-4), 164.3 (C-7), 161.2 (C-5), 156.3 (C-2, 9), 148.5 (C-4'), 144.8 (C-3'), 133.5 (C-3), 121.5 (C-1'), 121.0 (C-6'), 116.2 (C-5'), 115.2 (C-2'), 103.8 (C-10), 100.9 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.5 (C-8), 77.5 (C-2''), 76.5 (C-3''), 74.1 (C-4''), 69.9 (C-5''), 60.9 (C-6''). 以上数据与文献报道^[10]的槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷一致, 故鉴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 11: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, AlCl_3 -MeOH 溶液薄层显黄色, 且荧光加强, 提示为黄酮类化合物。ESI-MS m/z : 487.1 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 463.2 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 6.19 (1H, s, H-6), 6.40 (1H, s, H-8), 7.66 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.82 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 5.37 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 177.4 (C-4), 164.3 (C-7), 161.2 (C-5), 156.3 (C-2, 9), 148.4 (C-4'), 144.8 (C-3'), 133.5 (C-3), 121.9 (C-6'), 121.0 (C-1'), 115.9 (C-5'), 115.2 (C-2'), 103.8 (C-10), 101.8 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.5 (C-8), 75.8 (C-5''), 73.2 (C-3''), 71.2 (C-2''), 67.9 (C-4''), 60.1 (C-6'')。以上数据与文献报道^[11]的槲皮素-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷一致, 故鉴定该化合物为槲皮素-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷 (quercetin-3-O- β -D-galactopyranoside)。

化合物 12: 无色胶状物, $[\alpha]_D^{22} - 11.2^\circ$ (c 1.5, MeOH), 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 提示有酚羟基存在。ESI-MS m/z : 609.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 621.2 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.96 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.77 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6''), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.72 (1H, o, H-6), 6.72 (1H, o, H-4), 6.70 (1H, o, H-6'), 6.70 (1H, o, H-2'), 5.54 (1H, dd, $J = 5.9$ Hz, H-2), 4.90 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-7''), 4.24 (1H, m, H-8''), 3.90 (1H, m, H-9''), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃), 3.86 (1H, o, H-3a), 3.80 (3H, s, 3''

OCH₃), 3.77 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.77 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.75 (1H, m, H-3a), 3.58 (1H, m, H-9''), 3.55 (2H, m, H-5c), 3.46 (1H, m, H-3), 2.60 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-5a), 1.81 (2H, m, H-5b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.5 (C-3', 4'), 148.6 (C-3''), 147.4 (C-7a), 146.8 (C-4''), 145.2 (C-7), 139.7 (C-1'), 137.2 (C-5), 136.2 (C-5'), 133.8 (C-1''), 129.6 (C-4a), 120.7 (C-6''), 118.0 (C-4), 115.7 (C-5''), 114.2 (C-6), 111.4 (C-2''), 104.0 (C-6', 2'), 88.6 (C-2), 87.4 (C-8''), 74.0 (C-7''), 65.1 (C-3a), 62.2 (C-5c), 61.6 (C-9''), 56.8 (7-OCH₃), 56.7 (3', 5'-OCH₃), 56.4 (3''-OCH₃), 35.7 (C-5b), 32.9 (C-5a)。以上数据与文献报道的 acernikol 数据一致^[12], 故鉴定为 acernikol。

参考文献:

- [1] 陈维新, 吴大刚. 银木荷皂苷元研究 [J]. 化学学报, 1977, 36(3): 229-232.
- [2] 都述虎, 冯芳, 刘文英, 等. 茅莓化学成分的分鉴定 [J]. 中国天然药物, 2005, 3(1): 17-20.
- [3] Furuya T, Orihara Y, Tsuda Y. Caffeine and theanine from cultured cells of *Camellia sinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(8): 2539-2543.
- [4] Kazuko Y, Hiromichi H, Masami T, et al. Antisweet natural products XV. Structures of jegosaponins A-D from *Styrax japonica* Sieb. et Zucc. [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(7): 1093-1096.
- [5] 唐天君, 吴凤镔. 酸藤子 (*Embelia laeta*) 化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(2): 129-130.
- [6] 付雪艳. 鬼箭羽抗心肌缺血有效部位的化学成分研究 [D]. 哈尔滨: 黑龙江中医药大学, 2003.
- [7] 旷丽莎, 江炜, 侯爱君, 等. 水线草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1020-1024.
- [8] 杨序娟, 黄文秀, 王乃利, 等. 接骨木中酚酸类化合物及其对大鼠类成骨细胞 UMR106 增殖及分化的影响 [J]. 中草药, 2005, 36(11): 1604-1607.
- [9] 刘有强, 孔令义. 闹羊花中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 199-201.
- [10] 贾晓东, 冯煦, 赵兴增, 等. 灰毡毛忍冬的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(11): 1635-1637.
- [11] 周虹云, 徐润生, 程存壮. 江南星蕨的化学成分研究 [J]. 中国现代应用药学杂志, 2009, 26(2): 119-122.
- [12] Morikawa T, Tao J, Ueda K, et al. Medicinal foodstuffs XXXI. Structures of new aromatic constituents and inhibitors of degranulation in RBL-2H3 cells from a Japanese folk medicine, the stem bark of *Acer nikoense* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(1): 62-67.