

云锦杜鹃枝叶化学成分研究

曾红¹, 钱慧琴², 梁兆昌¹, 杨亚军¹, 褚洪标¹, 张勇慧², 姚广民^{2*}

1. 井冈山大学医学院, 江西 吉安 343000

2. 华中科技大学同济医学院药学院, 湖北 武汉 430030

摘要: 目的 研究杜鹃花科植物云锦杜鹃 *Rhododendron fortunei* 枝叶的化学成分。方法 对云锦杜鹃 95%乙醇提取物的醋酸乙酯部位采用硅胶、凝胶 Sephadex LH-20 等柱色谱手段进行化学成分的分离纯化, 通过理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷(1)、槲皮苷(2)、杨梅树皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷(3)、反式咖啡酸(4)、顺式咖啡酸(5)、(2*R*, 3*S*)-6, 8-*di-C*-methylidihydrokaempferol(6)、秦皮素(7)、原儿茶酸(8)、槲皮素(9)、山柰酚(10)、杨梅素(11)、桉木毒素 I(12)。结论 所有化合物均为首次从云锦杜鹃枝叶中分离得到, 其中化合物 1~8、10 首次从杜鹃花属植物中分离得到, 化合物 3~7 首次从杜鹃花科植物中分离得到。

关键词: 云锦杜鹃; 杜鹃花属; 山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷; 杨梅树皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷; 桉木毒素 I

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)22-3123-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.22.006

Chemical constituents in twigs and leaves of *Rhododendron fortunei*

ZENG Hong¹, QIAN Hui-qin², LIANG Zhao-chang¹, YANG Ya-jun¹, CHU Hong-biao¹, ZHANG Yong-hui², YAO Guang-min²

1. College of Pharmacy, Jinggangshan University, Ji'an 343000, China

2. College of Pharmacy, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the twigs and leaves of *Rhododendron fortunei*. **Methods** The ethyl acetate fraction of 95% ethanol extract from *R. fortunei* was separated and purified by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography. The structures of the compounds were identified by physicochemical properties and various spectroscopic methods. **Results** Twelve compounds were isolated as kaempferol 3-*O*- α -L-rhamnopyranoside (1), quercitrin (2), myricetin-3-*O*- α -L-rhamnoside (3), *trans*-caffeic acid (4), *cis*-caffeic acid (5), (2*R*, 3*S*)-6, 8-*di-C*-methylidihydrokaempferol (6), fraxetol (7), protocatechuic acid (8), quercetin (9), kaempferol (10), myricetin (11), and grayanotoxin I (12). **Conclusion** All the compounds are isolated from the twigs and leaves of *R. fortunei* for the first time. Compounds 1—8 and 10 are isolated from the plants of *Rhododendron* L. for the first time, and compounds 3—7 are isolated from the plants in Ericaceae for the first time.

Key words: *Rhododendron fortunei* Lindl.; *Rhododendron* L.; kaempferol 3-*O*- α -L-rhamnopyranoside; myricetin-3-*O*- α -L-rhamnoside; grayanotoxin I

云锦杜鹃为杜鹃花科(Ericaceae)杜鹃花属 *Rhododendron* L. 植物云锦杜鹃 *Rhododendron fortunei* Lindl. 的枝叶, 又名天目杜鹃。生于海拔 620~3 000 m 的山脊阳处或林下, 原产我国长江流域及华南地区, 为我国特有的珍稀树种^[1]。具有清热解毒, 生肌敛疮的功效。临床上用于治疗消化道出血、衄血、咯血、月经不调、炎症等。目前国内

外对云锦杜鹃的研究仅涉及群落学^[2]、植物学^[3-4]、园林学^[5], 仅有的 1 篇有关黄酮类成分的研究也只是用极少量的样品比较了根、茎、叶 3 个部位质量分数的差异, 而并未对黄酮类化学成分进行分离和结构研究^[6], 对云锦杜鹃开发利用的指导作用相当有限, 其药用价值还未被广泛认识。本实验对云锦杜鹃的化学成分进行研究, 为进一步的药理活性筛

收稿日期: 2013-09-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81001368); 教育部留学回国人员科研启动基金(第四十批)资助项目; 国家科技支撑计划项目(2012BAC11B02-6); 吉安市科技支撑项目(吉市科计字[2010]18); 井冈山大学校级课题(JZ10019)

作者简介: 曾红(1982—), 女, 讲师, 理学硕士, 研究方向为天然产物活性成分研究。Tel: 15170880669 E-mail: gyap@mail.hust.edu.cn

*通信作者 姚广民, 男, 副教授, 博士生导师, 研究方向为天然产物活性成分研究。Tel: (027)15171484550 E-mail: yaoguanguangmin@yahoo.com.cn

选提供物质基础。从95%乙醇提取物的醋酸乙酯部位中分离得到12个化合物,分别鉴定为山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷(3-*O*- α -L-rhamnopyranoside, **1**)、槲皮苷(quercitrin, **2**)、杨梅树皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷(myricetin-3-*O*- α -L-rhamnoside, **3**)、反式咖啡酸(*trans*-caffeic acid, **4**)、顺式咖啡酸(*cis*-caffeic acid, **5**)、(2*R*, 3*S*)-6, 8-di-*C*-methyl-dihydro-kaempferol (**6**)、秦皮素(fraxetol, **7**)、原儿茶酸(protocatechuic acid, **8**)、槲皮素(quercetin, **9**)、山柰酚(kaempferol, **10**)、杨梅素(myricetin, **11**)、桉木毒素I(grayanotoxin I, **12**)。所有化合物均为首次从云锦杜鹃中分离得到,其中化合物**1**~**8**、**10**首次从杜鹃花属中分离得到,化合物**3**~**7**首次从杜鹃花科中分离得到。

1 仪器与材料

高效液相色谱仪(日本日立公司): HITACHI pump L—2130、UV Detector L—2400、DIONEAP680 HPLC pump、DIONEAUVD 170 μ m, 半制备反相色谱柱(日本YMC公司): YMC-pack ODS-A, 250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m, Bruker AM—400 核磁共振仪(瑞士布鲁克); ZF—6 三用紫外分析仪(上海嘉鹏科技有限公司); WZ—100 旋转蒸发器(上海申生科技有限公司); RE—201C 恒温水油浴锅、SHZ—DIII 循环水真空泵、DLSB 5L/25 低温冷却液循环泵(巩义市予华仪器有限责任公司)。柱色谱硅胶100~200目、200~300目、硅胶H(青岛海洋化工厂), 薄层色谱硅胶预制板GF254(烟台市化学工业研究所), 反相板(德国默克公司), Sephadex LH-20(Sigma), ODS(12~50 μ m, 日本YMC公司), MCI GEL(75~150 μ m, Mitsubishi Chemical Corporation), 其他试剂为分析纯或色谱纯。

云锦杜鹃于2010年6月采自湖北恩施,由华中科技大学同济药学院姚广民副教授鉴定为杜鹃花科杜鹃花属植物云锦杜鹃 *Rhododendron fortunei* Lindl. 枝叶, 标本(20100613)存放于华中科技大学同济药学院天然药物化学实验室。

2 提取与分离

阴干后的云锦杜鹃枝叶6 kg, 适度粉碎, 95%乙醇室温浸泡提取5次, 每次24 h, 回收溶剂后得到醇提总浸膏(900 g)。将总浸膏用适量热水分散后, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取数次, 减压浓缩得石油醚部分165.2 g, 氯仿部分130.8 g, 醋酸乙酯部分31.0 g, 正丁醇部分365.1 g。醋酸乙酯部分(31.0 g)经硅胶柱色谱, 依次用氯仿-

甲醇(100:1、50:1、20:1、10:1、5:1)梯度洗脱。所得流分经TLC检测合并后, 反复正相硅胶柱、薄层色谱硅胶H、Sephadex LH-20凝胶柱、反相RP-C₁₈柱色谱纯化, 得到化合物**1**(2 mg)、**2**(2.2 mg)、**3**(30.7 mg)、**4**(8.6 mg)、**5**(12.2 mg)、**6**(14.6 mg)、**7**(2.9 mg)、**8**(14.7 mg)、**9**(4.7 mg)、**10**(12.4 mg)、**11**(14.1 mg)、**12**(5.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 黄色粉末(甲醇), 5%硫酸-乙醇显色呈鲜黄色, FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]、HCl-Mg、Molish反应阳性。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ : 12.60(1H, s, 5-OH), 10.89(1H, brs, 7-OH), 10.26(1H, brs, 4'-OH), 7.77(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* = 2.0 Hz, H-8), 6.20(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.37(1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-1''), 3.34~4.21(4H, m, H-2''~5''), 0.92(3H, d, *J* = 5.6 Hz, H-6''); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ : 178.2(C-4), 164.7(C-7), 161.8(C-5), 160.2(C-4'), 157.8(C-2), 157.2(C-9), 134.8(C-3), 130.5(C-2', 6'), 121.3(C-1'), 115.1(C-3', 5'), 104.5(C-10), 98.5(C-6), 93.4(C-8), 102.1(3-*O*-Rha-C-1), 71.8(3-*O*-Rha-C-4), 70.7(3-*O*-Rha-C-3), 70.6(3-*O*-Rha-C-5), 70.5(3-*O*-Rha-C-2), 16.2(3-*O*-Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物**1**为山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物**2**: 黄色粉末(甲醇), FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]、HCl-Mg、Molish反应阳性。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ : 7.37(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.33(1H, dd, *J* = 8.3, 2.1 Hz, H-6'), 6.94(1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 6.41(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.23(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.38(1H, d, *J* = 1.0 Hz, 3-*O*-Rha-H-1), 0.97(3H, d, *J* = 6.1 Hz, 3-*O*-Rha-6-CH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ : 179.6(C-4), 166.0(C-7), 163.4(C-5), 159.5(C-9), 158.7(C-2), 149.9(C-4'), 146.6(C-3'), 136.4(C-3), 123.1(C-2', 6'), 117.1(C-3', 5'), 116.6(C-1'), 106.1(C-10), 103.7(3-*O*-Rha-C-1), 100.0(C-6), 94.9(C-8), 73.4(3-*O*-Rha-C-4), 72.3(3-*O*-Rha-C-3), 72.2(3-*O*-Rha-C-5), 72.1(3-*O*-Rha-C-2), 17.8(3-*O*-Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物**2**为槲皮苷。

化合物**3**: 黄色粉末(甲醇)。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ : 6.75(2H, s, H-2', 6'), 6.16(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.00(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.12(1H, d, *J* = 1.0 Hz, H-1''), 4.03(1H, dd, *J* = 3.2, 1.6 Hz, H-2''),

3.59 (1H, dd, $J = 9.5, 3.2$ Hz, H-3''), 3.31 (1H, m, H-5''), 3.16 (1H, overlapped, H-4''), 0.76 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.8 (C-4), 166.0 (C-7), 163.3 (C-5), 159.6 (C-2), 158.6 (C-9), 147.0 (C-3', 5'), 139.0 (C-4'), 136.4 (C-3), 122.1 (C-1'), 109.8 (C-2', 6'), 106.0 (C-10), 103.7 (C-1''), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 73.5 (C-4''), 72.3 (C-3''), 72.2 (C-5''), 72.0 (C-2''), 17.8 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为杨梅树皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末 (甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.46 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.90 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.23 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 170.8 (C-9), 147.8 (C-4), 147.6 (C-3), 147.5 (C-8), 124.9 (C-1), 122.8 (C-6), 117.8 (C-7), 116.8 (C-5), 115.3 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为反式咖啡酸。

化合物 **5**: 黄色粉末 (甲醇), mp 185~187 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.54 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-7), 5.72 (1H, dd, $J = 12.6, 4.8$ Hz, H-8), 7.01 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.28 (1H, d, $J = 1.9, 8.2$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 126.9 (C-1), 114.6 (C-2), 145.9 (C-3), 146.7 (C-4), 117.8 (C-5), 122.1 (C-6), 117.5 (C-7), 147.4 (C-8), 170.8 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为顺式咖啡酸。

化合物 **6**: 淡黄色粉末 (甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.37 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.84 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 4.93 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-3), 4.50 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-2), 2.01 (3H, s, 6-CH₃), 1.95 (3H, s, 8-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 197.5 (C-4), 163.2 (C-7), 158.7 (C-5), 157.7 (C-9), 157.6 (C-4'), 128.8 (C-2', 6'), 128.3 (C-1'), 114.7 (C-3', 5'), 103.8 (C-6), 102.9 (C-8), 100.2 (C-10), 83.3 (C-3), 72.4 (C-2), 6.5 (8-CH₃), 6.0 (6-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 (2*R*, 3*S*)-6, 8-di-*C*-methyldihydrokaempferol。

化合物 **7**: 黄色针状结晶 (甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.61 (s, 2H, 7, 8-OH), 7.74 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 6.83 (1H, s, H-5), 6.32 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3), 3.74 (3H, s, 6-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100

MHz, CD_3OD) δ : 160.4 (C-2), 112.1 (C-3), 144.6 (C-4), 101.2 (C-5), 146.2 (C-6), 137.1 (C-7), 132.1 (C-8), 138.6 (C-9), 110.1 (C-10), 55.2 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为秦皮素。

化合物 **8**: 白色固体 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.33 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.83 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6), 6.69 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 168.8 (-COOH), 150.7 (C-4), 146.8 (C-3), 123.2 (C-6), 122.3 (C-1), 116.8 (C-2), 114.1 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为原儿茶酸。

化合物 **9**: 鲜黄色绒毛状针晶 (甲醇), mp 310~312 °C。氢谱具有明显的黄酮化合物结构特征, 碳谱显示 15 个碳信号。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.74 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.64 (1H, dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 175.9 (C-4), 164.2 (C-7), 161.1 (C-9), 156.8 (C-5), 147.4 (C-4'), 146.6 (C-3'), 144.8 (C-2), 135.8 (C-5), 122.7 (C-1'), 120.3 (C-6'), 114.8 (C-5'), 114.6 (C-2'), 103.1 (C-10), 97.8 (C-6), 93.0 (C-8)。参考相关文献报道^[15], 鉴定化合物 **9** 为槲皮素。

化合物 **10**: 淡黄色粉末, 紫外灯下显黄色荧光。 mp 276~277 °C。10%硫酸-乙醇加热显红色斑点。5%磷钼酸加热显蓝紫色斑点。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.05 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 176.2 (C-4), 164.2 (C-7), 160.9 (C-5), 159.4 (C-4'), 156.6 (C-9), 147.2 (C-2), 135.9 (C-3), 129.9 (C-2', 6'), 122.1 (C-1'), 115.8 (C-3', 5'), 103.4 (C-10), 98.6 (C-6), 93.9 (C-8)。以上数据与文献报道的山柰酚数据一致^[16], 与山柰酚对照品共薄层, 在多种溶剂系统中 R_f 与显色均一致, 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 319 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.31 (2H, s, H-2', 6'), 6.23 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-8), 6.16 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 177.7 (C-4), 165.3 (C-7), 163.4 (C-5), 159.2 (C-9), 143.7 (C-3'), 142.1 (C-5'), 136.9 (C-3), 123.5 (C-1'), 108.7 (C-2', 6'), 103.8 (C-10), 99.8 (C-6), 94.1 (C-8)。

以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为杨梅素。

化合物 **12**: 无色晶体 (甲醇), 薄层点样展开后, 用 5% 硫酸乙醇浸泡后烘烤显橙红色至红棕色。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 3.32 (1H, dd, J = 11.7, 4.8 Hz, H-1), 2.68 (1H, m, H-2 α), 2.68 (1H, m, H-2 β), 3.97 (1H, dd, J = 10.1, 5.3 Hz, H-3), 4.79 (1H, dd, J = 11.0, 4.1 Hz, H-6), 2.76 (1H, dd, J = 7.6, 4.2 Hz, H-7 α), 2.59 (1H, m, H-7 β), 2.45 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-9), 2.19 (1H, dd, J = 13.6, 6.0 Hz, H-11 α), 1.65 (1H, m, H-11 β), 2.79 (1H, m, H-12 α), 1.89 (1H, m, H-12 β), 2.52 (1H, d, J = 4.6 Hz, H-13), 6.55 (1H, s, H-14), 2.82 (1H, d, J = 14.4 Hz, H-15 α), 2.36 (1H, d, J = 14.4 Hz, H-15 β), 1.65 (3H, s, H-17), 1.37 (3H, s, H-18), 1.77 (3H, s, H-19), 1.98 (3H, s, H-20), δ : 6.54 (1H, d, J = 5.9 Hz, 3-OH), 5.20 (1H, d, J = 3.9 Hz, 6-OH), 5.15 (1H, s, 10-OH), 5.27 (1H, s, 5-OH), 7.43 (1H, d, J = 15.6 Hz, 14-OH), 3.79 (1H, s, 16-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 52.3 (C-1), 36.4 (C-2), 83.1 (C-3), 53.0 (C-4), 85.1 (C-5), 74.8 (C-6), 44.9 (C-7), 52.2 (C-8), 57.1 (C-9), 78.8 (C-10), 22.9 (C-11), 27.7 (C-12), 55.9 (C-13), 81.1 (C-14), 62.1 (C-15), 79.8 (C-16), 24.5 (C-17), 23.8 (C-18), 20.3 (C-19), 28.9 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为桉木毒素 I。

参考文献

- [1] Editorial Committee of Flora of China. *Flora of China* [M]. Vol. 57 (2). Beijing: Science Press, 1994.
- [2] 陈艳华, 彭重华, 陈建荣. 湖南阳明山云锦杜鹃的群落学研究 [J]. 中国园艺文摘, 2009, 25(12): 60-62.
- [3] 边才苗. 云锦杜鹃的顶芽动态和构型演变 [J]. 浙江林业科技, 2009, 29(2): 10-13.
- [4] 金培锋, 边才苗, 杨武杰, 等. 云锦杜鹃种子繁育及幼树移栽试验 [J]. 浙江林业科技, 2007, 27(2): 34-36.
- [5] 陈艳华, 彭重华. 湖南省阳明山云锦杜鹃的园林观赏特性 [J]. 亚热带农业研究, 2009, 5(1): 9-12.
- [6] 李钧敏, 金则新, 杨蓓芬. 云锦杜鹃总黄酮含量及成分分析 [J]. 西北林学院学报, 2004, 19(1): 110-112.
- [7] 雷 军, 肖云川, 王文静, 等. 糯米藤中黄酮类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(4): 478-482.
- [8] 龚婧如, 王书芳. 刺五加的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2337-2341.
- [9] 董旭俊, 罗仕德. 小花八角化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1041-1044.
- [10] 孙燕荣, 董俊兴, 吴曙光. 杜仲化学成分研究 [J]. 中草药材, 2004, 5(5): 341-343.
- [11] 高 燕, 蔡 丽, 李海燕, 等. 甘肃醉鱼草化学成分研究 (II) [J]. 中草药材, 2007, 30(6): 667-669.
- [12] Devkota H P, Watanabe M, Watanabe T, et al. Flavonoids from the aerial parts of *Diplomorpha canescens* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2010, 58(6): 859-861.
- [13] 石心红, 徐德然, 孔令义. 准噶尔大戟叶化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 686-689.
- [14] 付 琛, 陈 程, 周光雄, 等. 阳春砂仁化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2410-2412.
- [15] 陈胡兰, 董小萍, 张 梅, 等. 紫花地丁化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 874-877.
- [16] Burke J W, Doskotch R W. High field ¹H- and ¹³C-NMR assignments of grayanotoxins I, IV, and XIV isolated from *Kalmia angustifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(1): 131-137.
- [17] 廖华卫, 刘恩桂, 王定勇. 杨梅树皮的化学成分研究 [J]. 中南药学, 2006, 4(3): 196-199.