

苦竹嫩茎化学成分的研究

梁琼^{1,2}, 杨胜祥^{1,2}, 况焱^{1,2*}, 刘力^{1,2*}

1. 浙江农林大学 浙江省林业生物质化学利用重点实验室, 浙江 临安 311300

2. 浙江农林大学 亚热带森林培育国家重点实验室, 浙江 临安 311300

摘要: 目的 研究苦竹 *Pleioblastus amarus* 嫩茎的化学成分。方法 采用色谱分离技术进行分离和纯化, 并根据谱学数据鉴定化合物的结构。结果 从苦竹嫩茎的甲醇提取物中分离得到 15 个酚类化合物, 分别鉴定为苜蓿素(1)、芹菜素(2)、5,7,2',4',6'-五羟基黄酮(3)、5,7-二羟基-3',4',5'-三羟基黄酮(4)、金合欢素(5)、木犀草素(6)、菊黄素(7)、对羟基苯甲醛(8)、邻羟基苯甲酸(9)、反式对羟基肉桂酸(10)、2,4-二羟基苯甲醛(11)、没食子酸(12)、没食子酸甲酯(13)、questin(14) 和 isorhodoptilometrin(15)。结论 化合物 2~7、10~13 为首次从苦竹中分离得到, 化合物 14 和 15 为首次从苦竹属植物中分离得到。

关键词: 苦竹; 芹菜素; 5,7,2',4',6'-五羟基黄酮; 金合欢素; 菊黄素; 水杨醛; 没食子酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)08-1125-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.08.005

Chemical constituents from stems of *Pleioblastus amarus*

LIANG Qiong^{1,2}, YANG Sheng-xiang^{1,2}, KUANG Yi^{1,2}, LIU Li^{1,2}

1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Chemical Utilization of Forestry Biomass, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, China

2. The Nurturing Station for the State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the stems of *Pleioblastus amarus*. **Methods** The compounds were isolated and purified by means of chromatographic techniques and their structures were identified on the basis of spectral data. **Results** Fifteen known phenolic compounds were isolated in the methanol extract from the dry stems of *P. amarus* and their structures were identified as tricin (1), apigenin (2), 5,7,2',4',6'-pentamethoxyflavone (3), 5,7-dihydroxy-3',4',5'-trimethoxyflavone (4), acacetin (5), luteolin (6), cirsimarin (7), *p*-hydroxybenzaldehyde (8), 2-hydroxybenzoic acid (9), *trans-p*-hydroxycoumaric acid (10), 2,4-dihydroxybenzaldehyde (11), gallic acid (12), methyl gallate (13), questin (14), and isorhodoptilometrin (15). **Conclusion** Compounds 2—7 and 10—13 are first obtained from this plant; Compounds 14 and 15 are first isolated from the plants of *Pleioblastus* Nakai.

Key words: *Pleioblastus amarus* Keng f.; apigenin; 5,7,2',4',6'-pentamethoxyflavone; acacetin; cirsimarin; 2,4-dihydroxybenzaldehyde; gallic acid

苦竹 *Pleioblastus amarus* Keng f. 为禾本科(Gramineae)竹亚科苦竹属 *Pleioblastus* Nakai 植物, 主要分布在东亚地区, 具有清热除烦、除湿、利水的功效, 主治热病烦渴、湿热黄疸、小便不利、脚气等病症^[1]。近年来的研究表明, 苦竹具有抗氧化、抗菌、杀虫和治疗 2 型糖尿病等作用^[2-3]。目前, 对

苦竹化学成分的研究揭示其富含黄酮类、木质素类和多酚类物质^[4-6]。但是, 其化学成分的研究主要集中在竹叶和竹笋上, 对苦竹茎的研究尚未见相关文献报道。为了进一步探索苦竹的有效成分, 本实验对苦竹嫩茎的化学成分进行了研究, 从其甲醇提取物中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为苜蓿素

收稿日期: 2014-11-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31200262); 浙江省重中之重林学一级学科开放基金(KF201302); 浙江农林大学人才启动项目(2014FR066)

*通信作者 况焱, 女, 博士, 主要从事天然产物化学的研究。Tel: (0571)63732775 E-mail: kuang_yan_yan@163.com

刘力 E-mail: liuli582003@126.com

(tricin, **1**)、芹菜素 (apigenin, **2**)、5,7,2',4',6'-五羟基黄酮 (5,7,2',4',6'-pentamethoxyflavone, **3**)、5,7-二羟基-3',4',5'-三羟基黄酮 (5,7-dihydroxy-3',4',5'-trimethoxyflavone, **4**)、金合欢素 (acacetin, **5**)、木犀草素 (luteolin, **6**)、菊黄素 (cirsimarinin, **7**)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, **8**)、邻羟基苯甲酸 (2-hydroxybenzoic acid, **9**)、反式对羟基肉桂酸 (*trans-p*-hydroxycoumaric acid, **10**)、2,4-二羟基苯甲醛 (2,4-dihydroxybenzaldehyde, **11**)、没食子酸 (gallic acid, **12**)、没食子酸甲酯 (methyl gallate, **13**)、questin (**14**) 和 isorhodoptilometrin (**15**)。其中, 化合物 **2~7**、**10~13** 为首次从该植物中分离得到, 化合物 **14** 和 **15** 为首次从苦竹属中分离得到。

1 仪器与材料

XRC-1 型显微熔点仪 (四川大学科仪厂); Bruker DRX-500 型核磁共振仪 (Bruker 公司); VG AUTO spec-3000 质谱仪 (VG 仪器公司)。柱色谱用硅胶 (100~200 目和 200~300 目) 和薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 均由青岛海洋化工厂生产。反相用材料 RP-18 为 Merck 公司产品。Sephadex LH-20 由 Fluka 公司生产。其余试剂均为分析纯。

本实验所用的苦竹嫩茎采自浙江农林大学竹种园内, 由浙江农林大学桂仁意副教授鉴定为苦竹 *Pleioblastus amarus* Keng f., 植物标本保存于浙江农林大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的苦竹嫩茎 (3 kg), 粉碎, 用甲醇室温浸提, 合并提取液, 减压浓缩得到甲醇总浸膏。将甲醇提取物分散在蒸馏水中, 分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇等不同极性的溶剂进行萃取, 浓缩后分别得到石油醚浸膏 (42 g)、醋酸乙酯浸膏 (36 g) 和正丁醇浸膏 (45 g)。醋酸乙酯提取物经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱, TLC 检测合并为 7 个组分 (Fr. 1~Fr. 7)。Fr. 3 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-丙酮 (9:1→1:1) 梯度洗脱, 得到化合物 **3** (8.1 mg)、**4** (7.2 mg)、**8** (9.0 mg)、**14** (7.1 mg) 和 **15** (5.8 mg)。Fr. 4 再进行 RP-18 分离, 甲醇-水 (15:1→5:1) 梯度洗脱, 再用 Sephadex LH-20 (甲醇) 分离得到化合物 **5** (6.2 mg)、**7** (7.1 mg)、**9** (8.3 mg)、**10** (9.9 mg) 和 **11** (11.0 mg)。Fr. 5 进行 RP-18 分离, 用甲醇-水梯度洗脱, 再用 Sephadex LH-20 (甲醇) 和制备薄层色谱分离得到化合物 **1** (10.1 mg)、**2** (6.7 mg)、**6** (8.0 mg)、

12 (10.3 mg) 和 **13** (9.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.34 (2H, s, H-2', 6'), 6.99 (1H, s, H-3), 6.57 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 3.89 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 181.7 (C-4), 164.0 (C-2), 163.9 (C-7), 161.4 (C-5), 157.2 (C-9), 139.5 (C-4'), 148.0 (C-3', 5'), 120.2 (C-1'), 104.4 (C-2', 6'), 103.9 (C-10), 103.4 (C-3), 98.9 (C-6), 95.2 (C-8), 56.6 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为苜蓿素。

化合物 **2**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.91 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.52 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.23 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 181.6 (C-4), 164.3 (C-2), 164.1 (C-7), 161.5 (C-5), 161.2 (C-4'), 128.7 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 104.0 (C-3), 99.2 (C-6), 94.2 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为芹菜素。

化合物 **3**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 6.42 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.33 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.24 (1H, s, H-3), 6.14 (2H, s, H-3', 5'), 3.90 (3H, s, 5-OCH₃), 3.84 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.83 (3H, s, 7-OCH₃), 3.73 (6H, s, 2', 6'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 177.9 (C-4), 163.7 (C-7), 163.0 (C-4'), 160.8 (C-5), 160.7 (C-9), 159.5 (C-2', 6'), 157.7 (C-2), 116.5 (C-3), 109.4 (C-10), 104.5 (C-1'), 95.9 (C-6), 92.8 (C-8), 90.7 (C-3', 5'), 60.0 (2', 6'-OCH₃), 56.3 (5-OCH₃), 55.7 (7-OCH₃), 55.4 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 5,7,2',4',6'-五羟基黄酮。

化合物 **4**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.2 (2H, s, H-2', 6'), 6.51 (1H, s, H-3), 6.40 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-8), 6.16 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-6), 3.90 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.80 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 183.0 (C-3), 162.9 (C-2), 162.1 (C-7), 161.3 (C-5), 158.2 (C-9), 152.6 (C-3', 5'), 141.4 (C-4'), 125.6 (C-1'), 103.3 (C-2', 6'), 103.2 (C-10), 102.0 (C-3), 98.3 (C-6), 92.9 (C-8), 59.2 (3', 5'-OCH₃), 55.9 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为 5,7-二羟基-3',4',5'-三羟基黄酮。

化合物 5: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.96 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.08 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.28 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.01 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 3.83 (3H, s, 4'-OCH₃)；¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 180.6 (C-4), 169.7 (C-7), 162.3 (C-2), 162.0 (C-4'), 161.3 (C-5), 157.8 (C-9), 128.1 (C-2', 6'), 121.4 (C-1'), 114.4 (C-3', 5'), 103.4 (C-3), 101.8 (C-10), 100.1 (C-6), 94.9 (C-8), 55.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[11]，故鉴定化合物 5 为金合欢素。

化合物 6: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.42 (2H, m, H-2', 6'), 6.89 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.64 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6)；¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 181.8 (C-3), 164.2 (C-2), 163.9 (C-7), 161.5 (C-9), 157.3 (C-5), 149.8 (C-4'), 145.8 (C-3'), 121.4 (C-6'), 119.0 (C-1'), 115.9 (C-5'), 113.4 (C-2'), 103.7 (C-10), 102.8 (C-3), 98.9 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[12]，故鉴定化合物 6 为木犀草素。

化合物 7: 淡黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.91 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.92 (1H, s, H-8), 6.83 (1H, s, H-3), 3.91 (3H, s, 6-OCH₃), 3.24 (3H, s, 7-OCH₃)；¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 182.4 (C-4), 164.0 (C-2), 161.2 (C-4'), 158.5 (C-7), 152.9 (C-9), 152.3 (C-5), 131.6 (C-6), 128.7 (C-2', 6'), 121.2 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 105.0 (C-10), 102.1 (C-3), 91.6 (C-8), 60.2 (6-OCH₃), 56.5 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13]，故鉴定化合物 7 为茜黄素。

化合物 8: 白色针状晶体(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.79 (1H, s, H-1), 7.76 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3, 7), 6.94 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-4, 6)；¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 189.6 (C-1), 162.5 (C-5), 131.8 (C-3, 7), 129.2 (C-2), 115.8 (C-4, 6)。以上数据与文献报道一致^[14]，故鉴定化合物 8 为对羟基苯甲醛。

化合物 9: 白色针状晶体(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.75 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-7), 7.38 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.82 (2H, m, H-4, 6)；¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 172.2 (C-1), 161.6 (C-3), 134.1 (C-5), 130.1 (C-7), 118.4 (C-6), 116.5 (C-4), 112.3 (C-2)。以上数据和文献报道一致^[15]，故

鉴定化合物 9 为邻羟基苯甲酸。

化合物 10: 白色粉末状固体。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.51 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 7.49 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-3), 6.79 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.63 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-2)；¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 168.8 (C-1), 115.4 (C-2), 146.8 (C-3), 127.3 (C-1'), 131.1 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5')，161.4 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[16]，故鉴定化合物 10 为反式对羟基肉桂酸。

化合物 11: 白色粉末状固体。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.73 (1H, s, H-1), 6.92 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-7), 7.28 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-4), 7.30 (1H, dd, *J* = 2.5, 8.0 Hz, H-6)；¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 191.0 (C-1), 152.2 (C-5), 146.1 (C-3), 128.9 (C-2), 124.7 (C-7), 115.5 (C-6), 114.5 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[17]，故鉴定化合物 11 为 2,4-二羟基苯甲醛。

化合物 12: 白色针状晶体(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.92 (2H, s, H-3, 7)；¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.4 (C-1), 145.3 (C-4, 6), 137.9 (C-5), 120.5 (C-2), 108.7 (C-3, 7)。以上数据与文献报道一致^[18]，故鉴定化合物 12 为没食子酸。

化合物 13: 白色针状晶体(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.98 (2H, s, H-3, 7), 3.73 (3H, s, -COOCH₃)；¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 172.0 (C-1), 146.5 (C-4, 6), 139.4 (C-5), 123.7 (C-2), 110.6 (C-3, 7), 50.1 (-COOCH₃)。以上数据与文献报道一致^[19]，故鉴定化合物 13 为没食子酸甲酯。

化合物 14: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.26 (1H, s, 1-OH), 11.19 (1H, brs, 3-OH), 7.45 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-4), 7.22 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-5), 7.14 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2), 6.86 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-7), 3.92 (3H, s, 8-OCH₃), 2.40 (3H, s, 3-CH₃)；¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 186.9 (C-9), 182.6 (C-10), 164.6 (C-6), 163.9 (C-8), 162.2 (C-1), 146.7 (C-3), 137.3 (C-11), 132.5 (C-14), 124.6 (C-2), 119.6 (C-4), 114.9 (C-13), 112.5 (C-12), 107.5 (C-5), 105.5 (C-7), 56.8 (8-OCH₃), 21.8 (3-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[20]，故鉴定化合物 14 为 questin。

化合物 15: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.57 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-4), 7.21 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2), 7.14 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-5), 6.61

(1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-7), 3.91 (1H, m, H-2'), 2.74 (2H, m, H-1'), 1.11 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-3'); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 190.1 (C-9), 182.0 (C-10), 164.9 (C-8), 163.2 (C-6), 161.6 (C-1), 150.5 (C-3), 135.7 (C-10a), 133.1 (C-4a), 125.3 (C-2), 121.5 (C-4), 114.2 (1a), 112.8 (9a), 109.3 (C-5), 108.4 (C-7), 67.0 (C-2'), 45.6 (C-1'), 23.9 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为 isorhodoptilometrin。

参考文献

- [1] 王红兵, 姚慧, 顾伟峰, 等. 苦竹叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2004, 35(7): 739-740.
- [2] 章晴, 花日茂, 操海群, 等. 苦竹提取物杀虫活性测定及有效成分初步分离 [J]. 安徽农业大学学报, 2010, 37(1): 107-110.
- [3] 路波, 成冬生, 沈璐, 等. 免疫苦竹胶囊治疗 2 型糖尿病的临床观察 [J]. 陕西中医, 2006, 27(7): 826-827.
- [4] Wang H B, Yao H, Bao G H, et al. Flavone glucosides with immunomodulatory activity from the leaves of *Pleioblastus amarus* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(7): 969-974.
- [5] Sun J, Zhang P C, Wei Q, et al. Amarusine A, a new dioxaspiro [4.4] nonane derivative with a butyrolactone ring from *Pleioblastus amarus* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2014, 55(33): 4529-4531.
- [6] Sun J, Tang F, Yue Y D, et al. Two new compounds from the dry leaves of *Pleioblastus amarus* (Keng) keng f. [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2014, 16(9): 930-935.
- [7] 韩惠, 单淇, 周福军, 等. 箭叶淫羊藿中化学成分及其体外抗肿瘤活性研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(3): 269-273.
- [8] 褚纯隽, 李显伦, 夏龙, 等. 乌饭树叶的抗补体活性成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(4): 458-465.
- [9] Rao Y K, Harikishore P, Rao C V, et al. Flavones from *Andrographis viscosula* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61(8): 927-929.
- [10] Seijas J A, Vázquez-Tato M P, Carballido-Reboreda R. Solvent-free synthesis of functionalized flavones under microwave irradiation [J]. *J Org Chem*, 2005, 70(7): 2855-2858.
- [11] 陈艳琰, 段金蕨, 唐于平, 等. 芫花化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(4): 397-402.
- [12] 曾军英, 李胜华, 伍贤进. 野百合黄酮类化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2014, 49(14): 1190-1193.
- [13] Bakr R O, Arafa R K, Al-Abd A M, et al. Phenolics of *Achillea fragrantissima* growing in Egypt and its cytotoxic activity [J]. *J Med Plants Res*, 2014, 8(21): 763-771.
- [14] Guo J W, Chen J M, Lin L J, et al. Five chemical constituents of the ethyl acetate fraction from ethanol extract of *Semen litchi* [J]. *J Med Plants Res*, 2012, 6(1): 168-170.
- [15] 赵森森, 俞桂新, 王峰涛. 华山参化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(8): 938-941.
- [16] 刘江, 王海峰, 曲佳琳, 等. 甘茶花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(3): 208-313.
- [17] 李明潺, 唐生安, 段宏泉. 野雉尾金粉蕨化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 685-688.
- [18] Dong L Y, Zhang Y H, Cheng B F, et al. Chemical constituents from *Ampelopsis sinica* var. *hancei* prevent liver damage [J]. *Latin Am J Pharm*, 2012, 31(2): 195-199.
- [19] 杨鑫, 梁锐君, 洪爱华, 等. 野生余甘子树皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(2): 170-174.
- [20] Kimura Y, Kozawa M, Baba K, et al. 1983. New constituents of roots of *Polygonum cuspidatum* [J]. *Plant Med*, 1983, 48(3): 164-168.
- [21] Ren H, Tian L, Gu G Q, et al. Secalonic acid D; A cytotoxic constituent from marine lichen-derived fungus *Gliocladium* sp. T3. [J] *Arch Pharm Res*, 2006, 29(1): 59-63.