

苏木醋酸乙酯部位的化学成分研究

王 峥¹, 梁敬钰^{2*}

1. 湖南科技学院 制药工程教研室, 湖南 永州 425199

2. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009

摘要: 目的 研究苏木 *Caesalpinia sappan* 的化学成分。方法 利用正相硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、反相硅胶柱色谱及反相制备液相色谱等手段进行分离纯化, 并通过 ¹H-NMR、¹³C-NMR 等波谱技术进行结构鉴定。结果 从苏木醋酸乙酯提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为原苏木素 A (1)、3,7-二羟基色原酮 (2)、7,3',4'-trihydroxy-3-benzyl-2H-chromene (3)、bonducillin (4)、3'-去氧苏木醇 (5)、3'-去氧-4-甲氧基表苏木醇 (6)、3-去氧苏木查耳酮 (7)、3,8,9-thihydroxy-6H-benzo[c]chromen-6-one (8)、3,9-dihydroxy-8-methoxy-dibenzo [b,d] pyran-6-one (9)、(-)-丁香树脂酚 (10)、邻苯二甲酸二丁酯 (11)、正二十一烷醇 (12)。结论 化合物 9、11、12 为首次从云实属中分离得到, 化合物 4 为首次从苏木植物中分离得到。

关键词: 苏木; 原苏木素 A; 3,7-二羟基色原酮; 邻苯二甲酸二丁酯; 正二十一烷醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)02-0219-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.02.007

Chemical constituents from ethyl acetate extract of *Sappan Lignum*

WANG Zheng¹, LIANG Jing-Yu²

1. Department of Pharmaceutical Engineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, China

2. Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in *Sappan Lignum* (the core material of *Caesalpinia sappan*). **Methods** The chemical constituents of *Sappan Lignum* were isolated by different column chromatographic techniques, including silica gel and Sephadex LH-20 columns. The structures of these compounds were identified by a comprehensive analysis on the spectroscopic data. **Results** Fifteen compounds were isolated from the EtOAc extract of *Sappan Lignum*. The compounds were identified as protosappanin A (1), 3,7-dihydroxychroman-4-one (2), 7,3',4'-trihydroxy-3-benzyl-2H-chromene (3), bonducillin (4), 3'-deoxysappanol (5), 3'-deoxy-4-O-methylsappanol (6), 3-deoxysappanchalcone (7), 3,8,9-thihydroxy-6H-benzo[c] chromen-6-one (8), 3,9-dihydroxy-8-methoxydibenzo [b, d] pyran-6-one (9), (-)-syringaresinol (10), dibutyl phthalate (11), β -sitosterol (12), β -daucosterol (13), stigmasterol (14), and 1-heneicosanol (15). **Conclusion** Compounds 9, 11, and 12 are first isolated from the plants of *Caesalpinia* Linn. and compound 4 is first isolated from this plant.

Key words: *Sappan Lignum*; protosappanin A; 3,7-dihydroxychroman-4-one; dibutyl phthalate; 1-heneicosanol

苏木 *Sappan Lignum*, 又名苏枋、芳方木、苏杨, 是豆科 (Leguminosae) 类植物苏木 *Caesalpinia sappan* L. 的干燥心材, 味道苦涩。具有活血通经、行血消肿、祛瘀止痛的功效。经常用于治疗经闭痛经、产后瘀阻、外伤肿痛、痈肿等疾病^[1]。据文献报道, 苏木主要含有黄酮类、巴西木素类、原苏木素类以及甾体等其他类型化合物^[2-3]。为进一步探索其有效成分, 本课题组对苏木化学成分进行了研究, 从乙

醇提取物醋酸乙酯部位分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为原苏木素 A (protosappanin A, 1)、3,7-二羟基色原酮 (3,7-dihydroxychroman-4-one, 2)、7,3',4'-trihydroxy-3-benzyl-2H-chromene (3)、bonducillin (4)、3'-去氧苏木醇 (3'-deoxysappanol, 5)、3'-去氧-4-甲氧基表苏木醇 (3'-deoxy-4-O-methyl episappanol, 6)、3-去氧苏木查耳酮 (3-deoxy-sappanchalcone, 7)、3,8,9-thihydroxy-6H-benzo[c]

收稿日期: 2015-08-27

基金项目: 国家“十一五重大新药创制”重大专项基金 (2011ZX09307-002-02); 湖南省重点实验室重点课题 (XNZW14K03)

作者简介: 王 峥 (1988—), 女, 硕士, 助教, 从事天然药物开发与利用。Tel: 18674665270 E-mail: shirlwz@126.com

*通信作者 梁敬钰, 教授, 博士生导师, 主要从事天然药物和中药的活性成分研发。E-mail: jyliang08@126.com

chromen-6-one(8)、3,9-dihydroxy-8-methoxydibenzo[b,d] pyran-6-one (9)、(-)-丁香树脂酚 [(-)-syringaresinol, 10]、邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate, 11)、正二十一烷醇(1-heneicosanol, 12)。化合物 9、11、12 为首次从云实属植物中分离得到, 化合物 4 为首次从苏木中分离得到。

1 仪器与材料

X-4 型双目镜显微熔点测定仪 (北京光电设备厂); Brucker ACF-300、500 型核磁共振波谱仪 (Aldrich 公司); ESI-MS 质谱测定仪器: HP-100 型质谱仪(LC/MSD System, ESI Mode, Agilent 公司)。所用试剂均为分析纯(天津化学试剂厂生产); 柱色谱硅胶 100~200 目、200~300 目和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂产品); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司)。

药材购于安徽亳州, 经中国药科大学濮社班副教授鉴定为苏木 *Caesalpinia sappan* L. 的干燥心材。标本 (CS-20110403) 保存在中国药科大学天然药物化学教研室。

2 提取与分离

苏木心材 10 kg, 粉碎成粗粉, 95%乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 滤过, 合并滤液。减压浓缩, 得总浸膏。总浸膏加水混悬, 用醋酸乙酯萃取, 分别回收溶剂, 得醋酸乙酯部位 729 g, 水部位 590 g。醋酸乙酯部位 (729 g) 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (1:0、30:1、10:1、1:1、0:1) 梯度洗脱, 得 5 个流分 Fr. 1~5。Fr. 3 (162 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (10:1) 得到流分 Fr. A~E。其中流分 C (22 g) 过正相硅胶柱, 以二氯甲烷-甲醇 (30:1、20:1、15:1、10:1、1:1) 梯度洗脱, 30:1 析出化合物 12 (365 mg), 15:1 流分经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (10:1) 洗脱, 得到化合物 10 (180 mg), 10:1 流分经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (10:1) 洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱 (二氯甲烷:甲醇 1:1)、重结晶到化合物 3 (15 mg) 和 4 (2 mg)。流分 D (19 g) 析出结晶, 二氯甲烷-甲醇重结晶得化合物 1 (9.2 g), 其余部分经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (30:1、20:1、10:1、5:1、0:1) 梯度洗脱, 20:1、10:1 流分中均析出晶体, 用二氯甲烷-甲醇重结晶得化合物 2 (772 mg), 10:1 流分过硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (20:1、10:1、5:1) 洗脱, 再经 Sephadex LH-20 洗脱 (二氯甲烷-甲醇 1:1), 重

结晶得到化合物 7 (65 mg)。流分 E (116 g) 以二氯甲烷-甲醇 (30:1、20:1、10:1、1:1) 梯度洗脱得 4 个流分 Fr. E₁~E₄。其中流分 E₁ (2 g) 以二氯甲烷-甲醇 (20:1、15:1、10:1、5:1) 梯度洗脱, 20:1 流分过硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (15:1) 洗脱, 得到化合物 11 (6.5 mg); 15:1 流分得到化合物 6 (65 mg), 剩余部分过 Sephadex LH-20 柱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 得到化合物 5 (7.5 mg); 10:1 流分过 Sephadex LH-20 柱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 得到化合物 9 (6 mg)。流分 E₂ (49 g) 过硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (20:1、15:1、10:1、5:1) 梯度洗脱, 其中 10:1 流分再经硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (20:1、15:1、10:1、1:1) 梯度洗脱, 得到化合物 8 (127 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色粉末 (甲醇)。254 nm 紫外照射有暗斑, 浓硫酸-香草醛反应显灰色, FeCl₃ 反应阳性。ESI-MS *m/z*: 270.9 [M-H]⁻。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ: 6.72 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-4), 6.67 (1H, dd, *J* = 3.0, 6.0 Hz, H-2), 7.11 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-1), 4.47 (2H, s, H-6, 6'), 3.43 (2H, s, H-8, 8'), 6.71 (2H, s, H-9, 12); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ: 48.4 (C-8), 77.4 (C-6), 107.4 (C-4), 111.9 (C-2), 116.0 (C-12), 116.3 (C-9), 123.5 (C-8a), 125.8 (C-12b), 129.6 (C-1), 130.4 (C-12a), 144.1 (C-11), 144.3 (C-10), 157.7 (C-4a), 158.4 (C-3), 205.3 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 1 为原苏木素 A。

化合物 2: 红棕色粉末 (甲醇)。254 nm 紫外照射有暗斑, 淡紫色荧光, FeCl₃ 反应阴性。ESI-MS *m/z*: 176.8 [M-H]⁻。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.93 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5), 6.89 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.2 Hz, H-6), 6.80 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 8.01 (1H, s, H-2), 8.86 (1H, s, 3-OH), 10.68 (1H, s, 7-OH)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 101.9 (C-8), 114.7 (C-6), 115.6 (C-4a), 126.6 (C-5), 139.6 (C-2), 141.3 (C-3), 157.2 (C-8a), 162.1 (C-7), 172.1 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 2 为 3,7-二羟基色原酮。

化合物 3: 红棕色晶体 (甲醇)。254 nm 紫外照射有暗斑, 浓硫酸-香草醛反应显淡红色, FeCl₃ 反应阳性。ESI-MS *m/z*: 268.9 [M-H]⁻, 271.0 [M-H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 6.75 (1H, d, *J* =

8.2 Hz, H-5), 6.27 (1H, dd, $J = 8.2, 2.4$ Hz, H-6), 6.17 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.70 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.54 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.66 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.10 (1H, brs, H-4), 3.25 (2H, s, H-9), 4.51 (2H, s, H-2)。¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 69.0 (C-2), 132.2 (C-3), 120.6 (C-4), 116.4 (C-4a), 127.8 (C-5), 109.2 (C-6), 158.9 (C-7), 103.5 (C-8), 155.4 (C-8a), 40.0 (C-9), 131.0 (C-1'), 116.9 (C-2'), 146.3 (C-3'), 144.9 (C-4'), 116.7 (C-5'), 121.3 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 3 为 7,3',4'-trihydroxy-3-benzyl-2H-chromene。

化合物 4: 黄色羽毛状结晶(甲醇)。254 nm 紫外照射有暗斑, 橙黄色荧光, 浓硫酸-香草醛反应显橙色。ESI-MS m/z : 280.9 [M-H]⁻。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.36 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.63 (1H, s, H-9), 7.74 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 6.56 (1H, dd, $J = 8.7, 2.2$ Hz, H-6), 6.31 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 7.41 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.05 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 3.82 (3H, s, -OCH₃), 10.62 (1H, s, 7-OH)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 4 为 bonducillin。

化合物 5: 白色粉末(甲醇)。254 nm 紫外照射有暗斑, 浓硫酸-香草醛反应显橙红色, FeCl₃ 反应阳性。ESI-MS m/z : 286.9 [M-H]⁻。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.88 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-2), 3.60 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-2'), 3.95 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-4), 6.96 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 6.28 (1H, dd, $J = 8.3, 2.3$ Hz, H-6), 6.13 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 2.77 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-9), 2.51 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-9'), 6.66 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 7.08 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 9.19 (1H, s, 7-OH), 5.20 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, 4-OH), 4.48 (1H, s, 3-OH), 9.07 (1H, s, 4'-OH); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 67.6 (C-2), 68.2 (C-3), 69.9 (C-4), 114.4 (C-4a), 131.6 (C-5), 107.8 (C-6), 158.0 (C-7), 101.7 (C-8), 153.6 (C-8a), 37.5 (C-9), 126.5 (C-1'), 130.8 (C-2'), 116.1 (C-3'), 155.7 (C-4'), 116.1 (C-5'), 130.8 (C-6')。该化合物的理化性质和波谱数据与文献报道^[7]相比较, 4 位少了个甲氧基信号, 多了个羟基信号, 故鉴定化合物 5 为 3'-去氧苏木醇。

化合物 6: 白色粉末(甲醇)。254 nm 紫外照射有暗斑, 浓硫酸-香草醛反应显红色, FeCl₃ 反应阳性。ESI-MS m/z : 301.0 [M-H]⁻。¹H-NMR (300

MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.93 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-2), 3.71 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-2'), 3.41 (1H, s, H-4), 6.88 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.23 (1H, dd, $J = 8.1, 2.2$ Hz, H-6), 6.16 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 2.75 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-9), 2.55 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-9'), 6.66 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3', 5'), 7.08 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2', 6'), 9.27 (1H, s, 7-OH), 3.20 (1H, s, 4-OCH₃), 4.64 (1H, s, 3-OH), 9.10 (1H, s, 4'-OH)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 69.0 (C-2), 69.3 (C-3), 76.1 (C-4), 111.1 (C-4a), 132.0 (C-5), 106.7 (C-6), 158.2 (C-7), 102.1 (C-8), 154.3 (C-8a), 39.6 (C-9), 126.2 (C-1'), 131.5 (C-2'), 114.5 (C-3'), 155.6 (C-4'), 114.5 (C-5'), 131.5 (C-6'), 55.2 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 6 为 3'-去氧-4 甲氧基表苏木醇。

化合物 7: 黄色粉末(甲醇)。254 nm 紫外照射有暗斑, 黄色荧光, 浓硫酸-香草醛反应显橙黄色, FeCl₃ 反应阳性。ESI-MS m/z : 268.9 [M-H]⁻。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.53 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 6.43 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-5'), 6.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3'), 7.39 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-β), 7.34 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-α), 7.49 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.79 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 3.82 (3H, s, 2'-OCH₃), 9.94 (1H, s, 4-OH), 10.19 (1H, s, 4'-OH)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 188.8 (C=O), 120.2(C-1'), 162.7 (C-2'), 99.1 (C-3'), 160.7 (C-4'), 107.4 (C-5'), 131.8 (C-6'), 123.8 (C-α), 140.9 (C-β), 125.5 (C-1), 129.5 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5), 159.3 (C-4), 55.6 (-OCH₃)。综合以上波谱数据并与文献报道^[9]对照, 确定化合物 7 为 3-去氧苏木查耳酮。

化合物 8: 棕色粉末(甲醇)。254 nm 紫外照射有暗斑, 淡紫色荧光, FeCl₃ 反应阳性。ESI-MS m/z : 242.8 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.69 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-4), 6.80 (1H, dd, $J = 2.2, 8.8$ Hz, H-2), 7.84 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-1), 7.43 (1H, s, H-7), 7.49 (1H, s, H-10), 10.08 (3H, brs, 3, 8, 9-OH)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 123.6 (C-1), 112.8 (C-2), 151.4 (C-3), 102.7 (C-4), 158.6 (C-4a), 160.2 (C-6), 110.8 (C-6a), 114.2 (C-7), 146.1 (C-8), 153.4 (C-9), 106.8 (C-10), 129.1 (C-10a), 109.7 (C-10b)。综合以上波谱数据并与文献报道^[10]对照, 确定化合物 8 为 3,8,9-thihydroxy-6H-benzo [c] chromen-6-one。

化合物 9: 白色粉末(甲醇)。254 nm 紫外照射有暗斑, 淡蓝色荧光, 碘显黄色, FeCl₃ 反应阳性。

ESI-MS m/z : 256.9 [M-H]⁻。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.71 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-4), 6.81 (1H, dd, *J*=2.4, 8.8 Hz, H-2), 8.15 (1H, d, *J*=8.8 Hz, H-1), 7.64 (1H, s, H-7), 7.49 (1H, s, H-10), 4.01 (3H, s, 8-OCH₃), 9.88 (1H, s, 3-OH), 10.11 (1H, s, 9-OH)。综合以上波谱数据并与文献报道^[11]对照, 确定化合物**9**为3,9-dihydroxy-8-methoxydibenzo[b,d]pyran-6-one。

化合物**10**:红棕色晶体(甲醇)。254 nm紫外照射有暗斑,碘显大红色,浓硫酸-香草醛反应显黄色,FeCl₃反应阳性。ESI-MS m/z : 417.1 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.60 (2H, s, H-2', 6'), 6.60 (2H, s, H-2, 6), 4.62 (2H, m, H-7, 7'), 3.05 (2H, m, H-8, 8'), 3.78 (2H, overlapped, H-9a, 9a'), 4.15 (2H, m, H-9b, 9b'), 3.75 (12H, s, 4×-OCH₃), 8.22 (2H, s, 4, 4'-OH)。综合以上波谱数据并与文献报道^[9]对照, 确定化合物**10**为(-)-丁香树脂酚。

化合物**11**:淡黄色油状物。254 nm紫外照射有暗斑,淡黄色荧光。ESI-MS m/z : 279.1 [2M+H]⁺。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.72 (2H, dd, *J*=3.3, 5.6 Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, *J*=3.3, 5.6 Hz, H-4, 5), 4.31 (4H, t, *J*=6.8 Hz, CH₂)为与酯基氧相连的亚甲基质子峰, 1.75 (4H, m)为碳链中间的亚甲基质子峰, 1.45 (4H, m)为与甲基相连的亚甲基质子峰, 0.98 (6H, t, *J*=7.3 Hz, CH₃)为末端的甲基质子峰。综合以上波谱数据并与文献报道^[12]对照, 确定化合物**11**为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物**12**:淡黄色油状物。254 nm紫外照射无暗斑,无荧光,浓硫酸-香草醛反应加热后显紫红色。ESI-MS m/z : 335.2 [M+Na]⁺, 311.2 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.88 (3H, t, *J*=6.0 Hz, CH₃)为碳链末端甲基质子峰, 1.25 (36H, brs, 17×CH₂)为碳链中间多个亚甲基质子峰, 2.11 (2H, t, *J*=7.1 Hz, CH₂)为与羟基最近的亚甲基质子峰, 3.74 (2H, t, *J*=7.1 Hz, CH₂)为与氧相连碳的质子

峰。综合以上波谱数据并与文献报道^[13]对照, 确定化合物**12**为正二十一烷醇。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编写委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [2] 蔡晨秋, 赵明波, 唐丽, 等. 苏木的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(2): 230-233.
- [3] 刘慧灵, 马国需, 袁经权, 等. 苏木种子的二萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(20): 2900-2903.
- [4] 蔡晨秋. 苏木的化学成分研究 [D]. 北京: 中央民族大学, 2012.
- [5] Zhao H X, Bai H, Wang Y S, et al. A new homoisoflavan from *Caesalpinia sappan* [J]. *J Nat Med*, 2008, 62(3):325-327.
- [6] Zhang Q, Liu X T, Liang J Y, et al. Chemical constituents from the stem of *Caesalpinia decapetala* [J]. *Chin J Nat Med*, 2008, 6(3): 168-172.
- [7] Michio N, Tamotsu S. Homoisoflavonoids and related compound IV. Absolute configurations of homoisoflavonoids from *Caesalpinia sappan* L [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(9): 3597-3602.
- [8] Fu L C, Huang X A, Lai Z Y, et al. A new 3-benzylchroman derivative from *Sappan Lignum* [J]. *Molecules*, 2008, 13(8): 1923-1930.
- [9] 赵焕新, 白虹, 李巍, 等. 苏木化学成分的研究 [J]. 食品与药品, 2010, 12(5): 176-180.
- [10] Chen Y P, Liu L, Zhou Y H, et al. Chemical constituents from *Sappan Lignum* [J]. *China Pharm Sci*, 2008, 17(1): 82-86.
- [11] Pandey J, Jha A, Hajela K, et al. Synthesis and biological activities of some new dibenzopyranones and dibenzopyrans: search for potential oestrogen receptor agonists and antagonists [J]. *Bioorg Med Chem*, 2004, 12(9): 2239-2249.
- [12] 陈光英, 王安伟, 宋小平, 等. 大叶鱼骨木茎的化学成分研究 [J]. 化学研究与应用, 2009, 21(9): 1024-1026.
- [13] 陈欢. 枇杷叶化学成分及抗抗癌活性的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012.