

胡芦巴种子化学成分研究

刘芬芸^{1,3}, 张东丽¹, 侯文彬^{2*}, 唐生安^{1*}

1. 天津医科大学药学院, 天津市临床药物关键技术重点实验室, 天津 300070

2. 北京协和医学院 中国医学科学院放射医学研究所, 天津市放射医学与分子核医学重点实验室, 天津 300192

3. 天津市第二人民医院, 天津市肝病医学研究所, 天津 300192

摘要: 目的 对胡芦巴 *Trigonella foenum-graecum* 的化学成分进行研究。方法 运用 Sephadex LH-20 凝胶、硅胶柱色谱、半制备高效液相色谱等多种色谱技术进行分离和纯化, 并通过其理化性质和 NMR 数据综合分析, 鉴定化合物结构。结果 从胡芦巴乙醇提取物中得到 6 个甾体皂苷类和黄酮类化合物, 分别为 22-甲氧基-胡芦巴皂苷 IIb (1)、芫脱皂苷元 (2)、薯蓣皂苷元 (3)、木犀草素 (4)、木犀草苷 (5)、木犀草素-7-O-芸香糖苷 (6)。结论 化合物 1 为新化合物, 化合物 5 和 6 是从该植物中首次分离得到。

关键词: 胡芦巴; 甾体皂苷; 22-甲氧基-胡芦巴皂苷 IIb; 木犀草苷; 木犀草素-7-O-芸香糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)01-0031-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.01.006

Study on chemical constituents from seeds of *Trigonella foenum-graecum*

LIU Fen-yun^{1,3}, ZHANG Dong-li¹, HOU Wen-bin², TANG Sheng-an¹

1. Tianjin Key Laboratory on Technologies Enabling Development of Clinical Therapeutics and Diagnostics, School of Pharmacy, Tianjin Medical University, Tianjin 300070, China

2. Tianjin Key Laboratory of Radiation Medicine and Molecular Nuclear Medicine, Institute of Radiation Medicine, Peking Union Medical College & Chinese Academy of Medical Sciences, Tianjin 300192, China

3. Tianjin Second People's Hospital, Tianjin Institute of Hepatology, Tianjin 300192, China

Abstract: Objective To research the chemical constituents from *Trigonella foenum-graecum*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by sephadex LH-20, silica gel, semi-prepared HPLC and other chromatography techniques. Their structures were elucidated by their physicochemical properties and NMR data. **Results** Six steroidal saponins and flavonoids (1—6) were isolated from the ethanol extracts of *T. foenum-graecum* and identified as 22-methoxy-trigoneoside IIb (1), gitogenin (2), diosgenin (3), luteolin (4), cynaroside (5), and luteolin-7-O-rutinoside (6). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, and compounds 5 and 6 are obtained for the first time from *T. foenum-graecum*.

Key words: *Trigonella foenum-graecum* L.; steroidal saponin; 22-methoxy-trigoneoside IIb; cynaroside; luteolin-7-O-rutinoside

胡芦巴 *Trigonella foenum-graecum* L. 是豆科葫芦巴属植物, 也称作葫芦巴。其主要分布于中国、地中海东岸、喜马拉雅地区等地, 生于田间、路旁, 适应性强, 生长迅速。其种子可入药, 具有补肾壮阳、祛痰除湿的功效^[1]。植物化学研究表明, 其主要化学成分有甾体皂苷类、黄酮类、三萜类、生物碱类、香豆素类等, 其中甾体皂苷和黄酮类化合物是主要成分,

且具有较好的药理活性。有关文献报道, 胡芦巴总皂苷具有良好的降糖作用, 且不良反应小^[2]; 其黄酮提取物可以改善小鼠抑郁病症行为^[3]; Sharma 等^[4]在对胡芦巴的抗炎机制研究中, 发现其种子提取物可以与先天免疫和适应性免疫炎症的核心蛋白结合, 发挥出较好的抗炎活性; 薯蓣皂苷可以作为信号传导及转录激活蛋白 STAT3 信号通路的阻滞剂, 具有抑

收稿日期: 2019-09-27

基金项目: 天津市自然科学基金重点项目 (16JCZDJC32600); 中国博士后基金资助项目 (2016M591399)

作者简介: 刘芬芸 (1989—) 女, 初级药师, 研究方向为天然药物化学。Tel: 18502628499 E-mail: bingxuemuling@163.com

*通信作者 侯文彬 (1969—) 男, 研究员, 研究方向为天然药物化学。Tel: (022)856830430 E-mail: houwenbin@irm-cams.ac.cn

唐生安 (1977—), 男, 副教授, 研究方向为天然药物化学。Tel: (022)83336658 E-mail: tangshengan@tmu.edu.cn

制人肝癌细胞增殖的作用^[5]。胡芦巴中具有较丰富的甾体皂苷和多种黄酮类成分^[6]，因此本课题组对胡芦巴的化学成分进行研究，并从中得到 6 个化合物，其中 3 个为甾体类化合物，3 个为黄酮类化合物，分别鉴定为 22-甲氧基-胡芦巴皂苷 IIb (22-methoxy-

trigoneoside IIb, **1**)、芡脱皂苷元 (gitogenin, **2**)、薯蓣皂苷元 (diosgenin, **3**)、木犀草素 (luteolin, **4**)、木犀草苷 (cynaroside, **5**)、木犀草素-7-*O*-芸香糖苷 (luteolin-7-*O*-rutinoside, **6**)，结构见图 1。其中，化合物 **1** 为新化合物，化合物 **5** 和 **6** 是首次从该植物中得到。

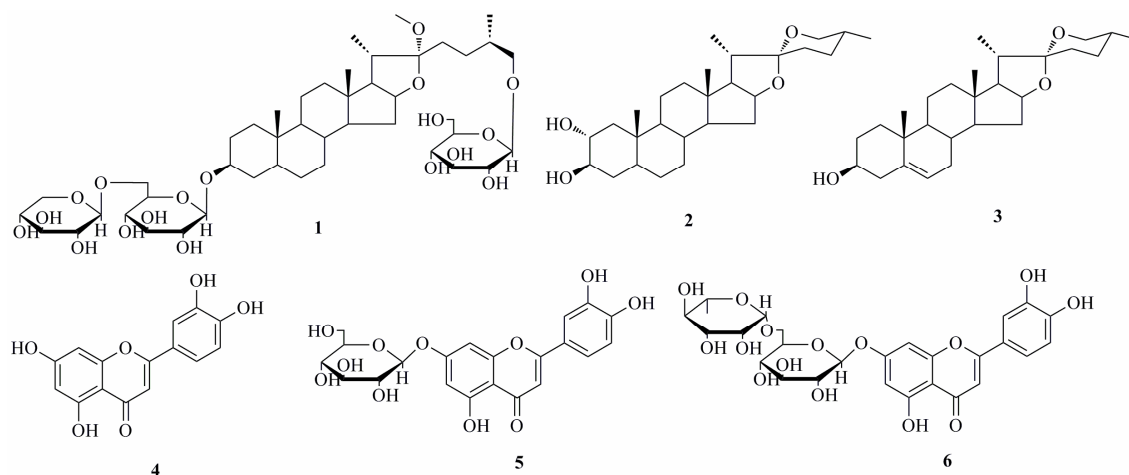


图 1 从胡芦巴中分离得到的化合物

Fig. 1 Structures of compound 1—6 isolated from *T. foenum-graecum*

1 仪器与材料

1.1 仪器与设备

Bruker AVANCE III-400M 型核磁共振仪 (德国布鲁克公司); 三用紫外分析仪 (上海嘉鹏科技有限公司); LC-3000 型半制备高效液相色谱仪 (北京创新通恒科技有限公司); Alliance 2695 Quattro Micro TM ESI 液质联用色谱仪 (美国 Waters 公司); 色谱柱为反相制备柱 (SilGreen HPLC COLUMN, 250 mm×20 mm, S-5 μm, 北京绿百草科技发展有限公司), 正相制备柱 (YMC-Pack SIL, 250 mm×20 mm, 5 μm, SL12S05-2520WT, No. 2025002474, 日本 YMC Co., Ltd.); 旋转蒸发器 RE-52AA (上海亚荣生化仪器厂)。

1.2 材料与试剂

Sephadex LH-20 由 GE 公司生产, 柱色谱和薄层色谱用硅胶均系青岛海洋化工有限公司生产; 硅胶板显色剂为硫酸铈显色剂; 氘代试剂均为美国 Cambridge Isotope Laboratories 公司产品; 所用试剂均为分析纯。

实验所用药材购自河北安国药材批发市场, 经天津医科大学唐生安副教授鉴定为豆科胡芦巴属植物胡芦巴 *Trigonella foenum-graecum* L. 的种子, 标本 (D20151021h1b) 保存于天津医科大学药学院。

2 提取与分离

胡芦巴干燥种子 10 kg, 室温下浸泡于 15 L 的 95%乙醇溶液中, 浸泡 3 次, 每次 72 h, 滤过, 合并提取液, 减压回流得到 1.717 kg 浸膏。将得到的浸膏分散于 2 L 的水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 分别得到石油醚层提取物 82.2 g、醋酸乙酯层提取物 14.2 g 和正丁醇层提取物 275.6 g。将正丁醇层提取物 275.6 g 通过 D101 大孔吸附树脂进行分离, 洗脱系统为乙醇-水 (0:100、1:9、3:7、6:4、9:1), 共得到 5 个部位 (Fr. 1~5)。其中 Fr. 4 部位经反相硅胶柱色谱梯度洗脱 (甲醇-水 4:1、7:3、3:1)、Sephadex LH-20 凝胶柱 (100% 甲醇) 分离纯化得到化合物 **1** (61.8 mg), 将 Fr. 3 部位经反相硅胶柱色谱分离纯化 (甲醇-水 4:1) 和反相半制备 HPLC 制备 (甲醇-水 3:1、乙腈-水 7:3) 分别得到化合物 **4** (50.1 mg)、**5** (20.3 mg)、**6** (47.6 mg); 将石油醚层提取物 (86.3 g) 用硅胶 (100~200 目) 拌样, 流动相用甲醇-水系统 (4:1、3:1、7:3) 通过反相硅胶柱色谱进行分离, 共得到 9 个部位 (Fr. 1~9)。其中 Fr. 7 部位经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (100% 甲醇)、正相硅胶柱色谱梯度洗脱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1、10:1、8:1、4:1) 和正相制备 HPLC (石油醚-醋酸乙酯 10:1)

分离纯化得到化合物 **2** (15.9 mg) 和 **3** (34.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, 易溶于吡啶、甲醇和乙醇。Ehrlich 反应显红色, 提示化合物 **1** 为呋甾皂苷。HR-ESI-MS 显示其准分子离子峰为 m/z 927.492 0 $[M+Na]^+$ (计算值 927.492 9), 结合 1H -和 ^{13}C -NMR 谱确定分子式为 $C_{45}H_{76}O_{18}$, 不饱和度为 8。 1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) 谱中 (表 1) 显示该化合物含有 4 个甲基: δ_H 0.77 (3H, s), 0.81 (3H, s), 0.97 (3H, d, $J = 6.8$ Hz), 1.17 (3H, d, $J = 7.6$ Hz); 3 个糖基的端基氢信号: δ_H 4.82 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 4.85 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 5.02 (1H, d, $J = 7.2$

Hz); δ_H 3.56 (1H, dd, $J = 9.6, 6.1$ Hz) 和 3.92 (1H, dd, $J = 8.4, 7.6$ Hz) 是 H-26 的氢信号, 根据两者差值 0.36 (小于 0.48) 确定 C-25R 构型; δ_H 3.26 (s) 为 22-OCH₃ 的氢信号^[7]。 ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 谱中 (表 1): δ_C 103.6, 105.4, 106.2 分别为 3 个糖基的端基碳信号; δ_C 113.1 是 C-22 碳信号; δ_C 47.8 为 22-OCH₃ 的碳信号。

对 1H - 1H COSY 谱图进行分析, 发现化合物 **1** 存在 3 组自旋耦合系统, 如图 2 所示, 分别为 H-1/H-2/H-3/H-4/H-5/H-6/H-7/H-8/H-9/H-11/H-12, H-8/H-14/H-15/H-16/H-17/H-20, H-23/H-24/H-25/H-26。分析 HMBC 谱图 (图 2), 存在 4 个甲基的远程相关峰

表 1 化合物 **1** 的 1H -NMR (400 MHz) 和 ^{13}C -NMR (100 MHz) 数据 (pyridine- d_5)
Table 1 1H -NMR (400 MHz) and ^{13}C -NMR (100 MHz) data of compounds **1** (pyridine- d_5)

碳位	δ_H	δ_C	碳位	δ_H	δ_C
1	1.76 (overlapped), 1.98 (overlapped)	31.3 t	3-O-Glc-1'	4.85 (d, $J = 8.0$ Hz)	103.6 d
2	1.73 (overlapped), 1.04 (overlapped)	27.5 t	2'	4.09 (m)	75.6 d
3	4.39 (m)	75.1 d	3'	4.19 (m)	79.1 d
4	1.69 (m)	31.1 t	4'	4.15 (m)	72.3 d
5	1.96 (m)	37.5 d	5'		77.7 d
6	0.84 (overlapped), 1.23 (overlapped)	27.2 t	6'	4.33 (m), 4.80 (m)	70.4 t
7	1.52 (overlapped), 2.01 (overlapped)	27.4 t	6'-O-Xyl-1''	5.02 (d, $J = 7.2$ Hz)	106.2 d
8	1.42 (m)	36.0 d	2''	4.02 (m)	75.4 d
9	1.20 (s)	40.7 d	3''	4.11 (m)	78.6 d
10		35.7 s	4''	4.13 (m)	71.6 d
11	1.12 (m), 1.26 (m)	21.5 t	5''	3.66 (m), 4.09 (m)	67.5 t
12	1.62 (m)	40.6 t	26-O-Glc-1'''	4.82 (d, $J = 7.6$ Hz)	105.4 d
13		41.7 s	2'''	4.09 (m)	75.6 d
14	1.02 (m)	56.8 d	3'''	4.19 (m)	79.1 d
15	1.33 (overlapped), 1.92 (overlapped)	32.6 t	4'''	4.15 (m)	72.2 d
16	4.50 (m)	81.9 d	5'''	3.96 (m)	78.9 d
17	1.76 (d, $J = 4.8$ Hz)	64.9 d	6'''	4.38 (m), 4.53 (m)	63.4 t
18	0.77 (s)	17.0 q	22-OCH ₃	3.26 (s)	47.8 q
19	0.81 (s)	24.4 q			
20	2.19 (m)	41.0 d			
21	1.17 (d, $J = 7.6$ Hz)	16.8 q			
22		113.1 s			
23	1.46 (m)	31.5 t			
24	1.67 (m)	28.7 t			
25	1.87 (m)	34.7 d			
26	3.56 (dd, $J = 9.6, 6.1$ Hz), 3.92 (dd, $J = 8.4, 7.6$ Hz)	75.7 t			
27	0.97 (d, $J = 6.8$ Hz)	17.6 q			

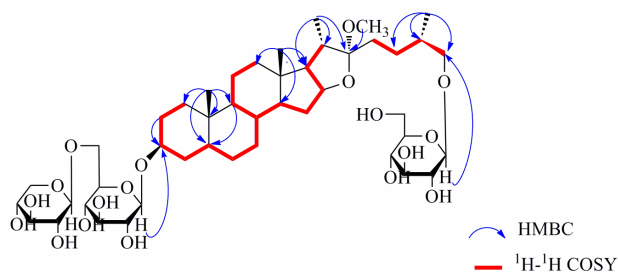


图 2 化合物 1 关键的 HMBC 和 ¹H-¹H COSY 相关信号
Fig. 2 Key HMBC and ¹H-¹H COSY correlations of compound 1

信号, 分别是 18-CH₃ (δ_{H} 0.77) 与 δ_{C} 41.7 (C-13), 56.8 (C-14), 40.6 (C-12), 64.9 (C-17); 19-CH₃ (δ_{H} 0.81) 与 δ_{C} 35.7 (C-10), 37.5 (C-5), 31.3 (C-1), 40.7 (C-9); 21-CH₃ (δ_{H} 1.17) 与 δ_{C} 41.0 (C-20), 64.9 (C-17), 113.1 (C-22), 27-CH₃ (δ_{H} 0.97) 与 δ_{C} 34.7 (C-25), 28.7 (C-24), 75.7 (C-26)。根据呋甾皂苷类化合物的骨架特征, 对 4 个甲基进行定位 CH₃-18、CH₃-19、CH₃-21、CH₃-27 分别与 C-13、C-10、C-20、C-25 相连接。在 HMBC 谱中可以看-OCH₃ 上的氢与 C-22 有相关信号, 因此可以判断化合物 1 的 C-22 位连接的是-OCH₃, 因其吸电子能力大于-OH, 所以 C-22 的碳谱数据从 δ 110.7 向低场位移到了 δ 113.1。以上氢谱和碳谱数据与文献报道^[7]的 (25*R*)-26-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-5 β -呋甾-3 β , 22 α , 26-三羟基-3-*O*- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (胡芦巴皂苷 IIb) 的数据非常相似, 唯一的区别在于 C-22 上的取代基由羟基变成了化合物 1 的甲氧基。因此, 确定化合物 1 的结构为 (25*R*)-26-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-5 β -呋甾-3 β , 26-二羟基-22 α -甲氧基-3-*O*- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷, 即 22-甲氧基-胡芦巴皂苷 IIb。经文献检索, 化合物 1 为未见文献报道的新化合物。

化合物 2: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 431 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.39 (1H, m, H-16), 3.57 (1H, m, H-2), 3.34 (1H, m, H-3), 3.39 (2H, overlapped, H-26), 1.72 (1H, m, H-17), 0.91 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-21), 0.77 (3H, d, J = 6.7 Hz, H-27), 0.72 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 31.2 (C-1), 72.8 (C-2), 76.3 (C-3), 45.0 (C-4), 54.5 (C-5), 19.8 (C-6), 32.0 (C-7), 34.3 (C-8), 44.7 (C-9), 39.8 (C-10), 21.1 (C-11), 39.9 (C-12), 40.4 (C-13), 56.1 (C-14), 27.6 (C-15), 80.8 (C-16), 62.1 (C-17), 13.4 (C-18), 16.2 (C-19), 41.3 (C-20), 14.5 (C-21),

109.1 (C-22), 31.6 (C-23), 28.8 (C-24), 30.2 (C-25), 66.6 (C-26), 17.0 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 2 为芫荽皂苷元。

化合物 3: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 413 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.05 (3H, s, H-19), 0.98 (3H, d, J = 7.8 Hz, H-21), 0.83 (3H, d, J = 8.0 Hz, H-18), 0.79 (3H, s, H-27); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.2 (C-1), 31.6 (C-2), 71.5 (C-3), 42.2 (C-4), 140.5 (C-5), 121.3 (C-6), 32.0 (C-7), 31.5 (C-8), 49.9 (C-9), 36.4 (C-10), 20.7 (C-11), 39.7 (C-12), 40.1 (C-13), 56.5 (C-14), 31.7 (C-15), 80.8 (C-16), 62.1 (C-17), 16.1 (C-18), 19.4 (C-19), 41.4 (C-20), 14.3 (C-21), 109.1 (C-22), 30.2 (C-23), 28.8 (C-24), 30.1 (C-25), 66.6 (C-26), 17.2 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 3 为薯蓣皂苷元。

化合物 4: 浅黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 287 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.41 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 7.28 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.3 (C-2), 103.3 (C-3), 182.1 (C-4), 161.9 (C-5), 99.3 (C-6), 164.7 (C-7), 94.3 (C-8), 157.7 (C-9), 104.1 (C-10), 121.9 (C-1'), 113.8 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.2 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.4 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 4 为木犀草素。

化合物 5: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 447 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.45 (1H, dd, J = 8.8, 2.4 Hz, H-6'), 7.42 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.80 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.74 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.06 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.7 (C-2), 103.1 (C-3), 182.3 (C-4), 157.4 (C-5), 99.5 (C-6), 163.1 (C-7), 94.7 (C-8), 161.2 (C-9), 105.5 (C-10), 119.1 (C-1'), 113.4 (C-2'), 150.0 (C-3'), 145.9 (C-4'), 116.0 (C-5'), 121.4 (C-6'), 99.9 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.3 (C-3''), 69.5 (C-4''), 77.1 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 5 为木犀草苷。

化合物 6: 黄色无定形粉末。ESI-MS m/z : 593 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.44

(1H, dd, $J = 8.0, 2.4$ Hz, H-6'), 7.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.92 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.74 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.73 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.06 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.56 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-1'''), 3.85 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-6''), 3.78 (1H, dd, $J = 3.2, 1.0$ Hz, H-2'''), 3.66 (1H, m, H-5''), 3.60 (1H, m, H-3'''), 3.58 (1H, m, H-6''), 3.51 (1H, m, H-5'''), 3.47 (1H, dd, $J = 9.0, 3.6$ Hz, H-3''), 3.44 (1H, dd, $J = 8.8, 4.0$ Hz, H-2''), 3.41 (1H, dd, $J = 6.4, 3.2$ Hz, H-4''), 3.33 (1H, dd, $J = 8.4, 8.4$ Hz, H-4'''), 1.07 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.5 (C-2), 103.1 (C-3), 181.8 (C-4), 161.2 (C-5), 99.5 (C-6), 162.8 (C-7), 94.8 (C-8), 156.9 (C-9), 105.3 (C-10), 121.3 (C-1'), 113.4 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.9 (C-4'), 116.1 (C-5'), 119.2 (C-6'), 99.9 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.2 (C-3''), 69.5 (C-4''), 75.5 (C-5''), 65.9 (C-6''), 100.5 (C-1'''), 70.2 (C-2'''), 70.7 (C-3'''), 72.0 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.7 (C-6''').以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 6 为木犀草素-7-*O*-芸香糖苷。

参考文献

- [1] 马波, 王志军, 付滨, 等. 葫芦巴的研究进展 [J]. 湖南中医杂志, 2018, 34(8): 243-246.
- [2] 沈霖, 李静, 卢芙蓉, 等. 葫芦巴提取物治疗糖尿病足的作用 [J]. 中国中医骨伤科杂志, 2013, 21(2): 8-9.
- [3] 程博琳. 葫芦巴总黄酮抗抑郁主要药效学研究 [D]. 郑州: 河南中医药大学, 2016.
- [4] Sharma N, Suresh S, Debnath A, et al. *Trigonella* seed extract ameliorates inflammation via regulation of the inflammasome adaptor protein, ASC [J]. *Front Biosci (Elite Ed)*, 2017, 9: 246-257.
- [5] Li F, Fernandez P P, Rajendran P, et al. Diosgenin, a steroidal saponin, inhibits STAT3 signaling pathway leading to suppression of proliferation and chemosensitization of human hepatocellular carcinoma cells [J]. *Cancer Lett*, 2010, 292(2): 197-207.
- [6] 张仲, 刘亚静. 中药葫芦巴的化学成分研究进展 [J]. 中国药业, 2011, 20(14): 77-78.
- [7] 庞旭. 中药葫芦巴来源的活性成分研究 [D]. 北京: 中国人民解放军军事医学科学院, 2011.
- [8] Naveed M A, Riaz N, Saleem M, et al. Longipetalosides A-C, new steroidal saponins from *Tribulus longipetalus* [J]. *Steroids*, 2014, 83: 45-51.
- [9] 林洁, 王国全, 白璐, 等. 鄂西鹿药甾体化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(17): 3987-3991.
- [10] 尹蕾, 张冤, 田海妍, 等. 福寿草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(23): 3361-3366.
- [11] 李慧, 杨宝, 黄芬, 等. 半边旗化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(1): 95-99.
- [12] 郑畅, 阮静雅, 瞿璐, 等. 密蒙花中黄酮类成分的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2018, 28(1): 52-57.