

西印度醋栗叶中 1 种新三萜的分离与鉴定

李 杰¹, 李振麟^{1,2,3#}, 贾瑞芳¹, 刘荷秀¹, 钱士辉^{1,2,3*}, 杨慰农⁴

1. 南京中医药大学附属省中西医结合医院, 江苏 南京 210028

2. 江苏省中医药研究院, 江苏 南京 210028

3. 江苏省农业种质资源保护与利用平台, 江苏 南京 210014

4. 云南新兴绿化工有限公司, 云南 昆明 650228

摘要: 目的 研究引种植物西印度醋栗 *Phyllanthus acidus* 叶的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 凝胶等柱色谱方法及制备液相色谱技术分离纯化, 运用核磁共振波谱、质谱等谱学技术结合理化性质鉴定化合物结构。结果 从西印度醋栗叶醇提物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 3 α -桂皮酰氧基熊果-20(29)-烯-18 β -醇 (1)、叶下珠醇 (2)、山楂酸 (3)、米念芭素 E (4)、槲皮苷 (5)、对羟基苯甲酸 (6)、4-羟基苯乙酸甲酯 (7)、4-O-葡萄糖基苯甲酸 (8)、硫代乙酰 (9)、L-焦谷氨酸 (10)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为醋栗叶醇; 3~10 均为首次从西印度醋栗中分离得到。

关键词: 西印度醋栗; 大戟科; 三萜; 醋栗叶醇; 山楂酸; 米念芭素 E; 槲皮苷; 硫代乙酰

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2020)03-0571-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.03.003

A new triterpenes isolated from leaves of *Phyllanthus acidus*

LI Jie¹, LI Zhen-lin^{1,2,3}, JIA Rui-fang¹, LIU He-xiu¹, QIAN Shi-hui^{1,2,3}, YANG Wei-nong⁴

1. Affiliated Hospital of Traditional Chinese and Western Medicine, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210028, China

2. Jiangsu Province Academy of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China

3. Jiangsu Province Platform for Conservation and Utilization of Agricultural Germplasm, Nanjing 210014, China

4. Yunnan Xinxing Greening Engineering Co., Ltd., Kunming 650228, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents of the leaves of *Phyllanthus acidus*. **Methods** All compounds were isolated by silica gel and Sephadex LH-20 gel column chromatographies as well as semi-preparative HPLC, and their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** Ten compounds were isolated and identified as 3 α -cinnamoyloxyurs-20(29)-en-18 β -ol (1), phyllanthol (2), maslinic acid (3), ovoideal E (4), quercetin-3-rhamnoside (5), 4-hydroxybenzoic acid (6), methyl 4-hydroxyphenylacetate (7), 4-O-(β -glucopyranosyloxy)-benzoic acid (8), thioacetic anhydride (9), L-pyrogutamic acid (10). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named as phyllanacidol B, and compounds 3—10 are obtained from *P. acidus* for the first time.

Key words: *Phyllanthus acidus* (L.) Skeel; Euphorbiaceae; triterpenes; phyllanacidol; maslinic acid; ovoideal E; quercetin-3-rhamnoside; thioacetic anhydride

西印度醋栗 *Phyllanthus acidus* (L.) Skeel 为大戟科 (Euphorbiaceae) 叶下珠属植物, 主要分布于热带海岛和东南亚热带亚热带地区, 目前我国西双版纳干热河谷地区已成功实现引种^[1]。该植物在东南亚地区具有悠久的药用和食用历史, 茎用于治疗

月经不调, 根可解酒和治疗皮炎, 叶用来治疗高血压^[2]和糖尿病^[3]。关于西印度醋栗化学成分研究的文献报道较少, 国内外植物化学家从中主要发现了萜类^[4-5]、甾体、黄酮和生物碱等类成分, 本实验对西印度醋栗叶的乙醇提取物进行系统化学成分研究,

收稿日期: 2019-11-04

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFC1711000); 江苏省科技基础设施建设计划 (BM2014047)

作者简介: 李 杰 (1993—), 男, 山西临汾人, 硕士研究生。

*通信作者 钱士辉 E-mail: njqsh2005@126.com

#并列第一作者 李振麟 (1982—), 男, 江苏南京人, 副研究员。

分离并定出 10 个单体化合物, 包括 3 个三萜类、1 个二萜、1 个黄酮苷、4 个有机酸及其苷类和 1 个氨基酸衍生物。化合物 **9** 主要分布于真菌子实体中; 化合物 **3~10** 为首次从西印度醋栗中分离报道。化合物 **1** 为新化合物, 命名为醋栗叶醇 (phyllanacidol), 结构见图 1。

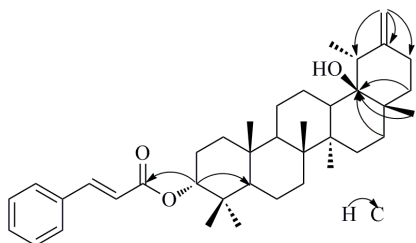


图 1 醋栗叶醇的结构及主要 HMBC 相关

Fig. 1 Chemical structure and key correlations in HMBC of phyllanacidol

1 仪器与材料

Agilent 1100 系列 LC-MS D Trap 质谱仪 (美国安捷伦公司); ULTRA SHIELD 400 plus 核磁共振波谱仪 (德国布鲁克公司); APS10 制备液相色谱仪 (北京元宝山色谱科技有限公司); Waters 2695 高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); AQ-C₁₈ (250 mm×10 mm, 5 μm; 250 mm×4.6 mm, 5 μm, Welch 公司); 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 薄层色谱 HSGF₂₅₄ 硅胶板 (烟台江友硅胶开发有限公司); 凝胶 Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech 公司); MCI GEL (日本三菱化学株式会社, CHP20P, 70~150 μm); HW-40C (Tosoh Corporation Bioscience Division 公司)。色谱仪用化学试剂为色谱纯, 其余试剂为分析纯。

西印度醋栗叶由云南新兴绿化工程有限公司杨慰农采集于云南西双版纳, 经南京中医药大学附属江苏省中西医结合医院钱士辉研究员鉴定为大戟科叶下珠属植物西印度醋栗 *Phyllanthus acidus* (L.) Skeel, 凭证标本 (JSTCMIBS-170503) 存于江苏省中医药研究院。

2 提取与分离

15 kg 西印度醋栗干叶, 95%乙醇水渗漉提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩后得浸膏 500 g。浸膏经 20~60 目硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (2:1)、醋酸乙酯、醋酸乙酯-乙醇 (1:1)、乙醇、65%甲醇水、水梯度洗脱, 薄层色谱 (TLC) 分析后合并, 得到 Fr. A (138 g)、Fr. B (243 g)、Fr. C (20.4 g) 3 个组分。Fr. A 经 MCI (水→甲醇)、200~300 目

硅胶柱色谱 (三氯甲烷-甲醇 3:1) 梯度洗脱后得到 4 个组分 Fr. A1~A4。Fr. A1 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇-三氯甲烷 1:1) 分离后得到化合物 **10** (98.6 mg), 再经制备液相色谱 (甲醇-水 5:95) 分离纯化后得到化合物 **8** (3.4 mg) 和 **9** (4.2 mg); Fr. A2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇-三氯甲烷 1:1) 分离得到化合物 **6** (2.4 mg), 再经制备液相色谱 (甲醇-水 7:93) 分离得到化合物 **7** (2.1 mg); Fr. A4 经 HW-40C 柱色谱, 水-甲醇 (9:1→2:3) 梯度洗脱后分离得到化合物 **5** (43.6 mg)。Fr. C 经 200~300 目硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 100:1→0:100) 梯度洗脱后得到 18 个组分 Fr. C1~C18。Fr. C7 经制备液相色谱 (乙腈-水 95:5) 分离纯化后得到化合物 **2** (11.3 mg); Fr. C9 经 Sephadex LH-20 凝胶色谱 (甲醇-三氯甲烷 1:1) 洗脱后再经制备液相色谱 (甲醇-水 90:10) 分离得到化合物 **1** (40.3 mg); Fr. C12 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (石油醚-三氯甲烷-甲醇 2:2:1)、HW-40C 柱色谱 (甲醇) 后, 再经制备液相色谱 (甲醇-水 89:11) 分离得到化合物 **4** (3.3 mg); Fr. C15 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (三氯甲烷-甲醇 1:1)、HW-40C 柱色谱 (甲醇) 后, 再经制备液相色谱 (甲醇-水 90:10) 分离得到化合物 **3** (3.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (甲醇), 易溶于三氯甲烷、甲醇等, 不溶于水。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 276, 300; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 617, 3 025, 2 971, 1 712, 1 623, 1 496, 1 197, 1 110。HR-ESI-MS m/z : 571.453 4 [M-H]⁻ (计算值 571.453 2), 提示分子式为 C₃₉H₅₆O₃, 423.400 2 [M-H-cinnamoyl]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) 中 δ 7.57 (2H, m), 7.29~7.36 (3H, m), 6.94 (1H, d, J = 15.7 Hz) 和 6.03 (1H, d, J = 15.7 Hz) 为 1 组桂皮酰基信号; δ 0.80 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.94 (3H, s), 1.15 (3H, s) 和 1.04 (3H, brs) 为三萜苷元的角甲基信号; 4.75 (1H, brs) 和 4.69 (1H, brs) 为端烯质子信号; 4.70 (1H, m) 为连氧叔碳质子信号。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) 中显示 39 个 C 信号, 从 DEPT 数据中可推断含 7 个 CH₃、11 个 -CH₂、12 个 -CH- 和 9 个季碳 (表 1)。在 HMBC 谱中 (图 1), 连氧亚甲基信号 δ 4.70 (1H, m) 与 δ 166.0 (CO) 和 50.7 (C-5) 相关, 表明桂皮酰基取代位置在 C-3 位; 端烯质子 δ 4.75 (1H, brs)、4.69 (1H, brs) 与 δ 156.5 (C-20), 34.1 (C-19) 和 28.4

表 1 化合物 1 的 NMR 谱图数据

Table 1 NMR spectroscopic data for compound 1

碳位	δ_C	DEPT	δ_H	HMBC
1	34.3	CH ₂	1.32 (m), 0.90 (m)	21.8
2	21.4	CH ₂	1.45 (m), 1.19 (m)	
3	78.4	CH	4.70 (m)	50.7
4	36.9	C		
5	50.7	CH	1.12 (m)	36.9
6	18.1	CH ₂	1.50 (m), 1.38 (m)	
7	35.0	CH ₂	1.52 (m), 1.24 (m)	16.8
8	50.2	C		
9	50.3	CH	1.31 (m)	
10	37.1	C		
11	31.3	CH ₂	1.46 (m), 1.07 (m)	
12	27.6	CH ₂	1.80 (m), 1.26 (m)	49.8
13	49.8	CH	1.75 (m)	
14	50.5	C		
15	22.9	CH ₂	1.87 (m), 1.58 (m)	
16	24.8	CH ₂	1.75 (m), 1.51 (m)	
17		C		
18	75.3	C		
19	34.1	CH	2.26 (q, $J = 6.8$ Hz)	156.5, 106.2, 28.4
20	156.5	C		
21	28.4	CH ₂	2.09 (m), 1.59 (m)	156.5, 106.2, 39.5
22	39.5	CH ₂	2.10 (m), 1.59 (m)	28.4, 25.4, 75.3
23	27.9	CH ₃	0.80 (s)	78.3, 50.4, 21.8, 36.9
24	21.8	CH ₃	0.86 (s)	78.3, 50.4, 27.9, 36.9
25	16.1	CH ₃	0.83 (s)	50.3, 36.9, 34.3
26	16.8	CH ₃	0.91 (s)	50.3, 42.3, 31.3
27	15.5	CH ₃	0.94 (s)	50.2, 40.6, 35.0
28	25.4	CH ₃	1.15 (s)	75.3, 39.5, 49.8
29	22.0	CH ₃	1.04 (d, $J = 6.8$ Hz)	156.5, 34.1
30	106.2	CH ₂	4.75 (brs), 4.69 (brs)	156.5, 34.1, 28.4, 21.8
1'	166.0	CO		
2'	120.9	CH	6.06 (d, $J = 15.7$ Hz)	166, 142.3, 135.5
3'	142.3	CH	6.93 (d, $J = 15.7$ Hz)	166, 129.6, 120.9
4'	135.3	C		
5'	129.6	CH	7.56 (m)	
6'	128.1	CH	7.55 (m)	
7'	128.8	CH	7.32 (m)	128.1, 135.2
8'	128.1	CH	7.55 (m)	
9'	129.6	CH	7.56 (m)	

(C-21) 相关, 提示环外双键位于 E 环 C-20 位; 连氧季碳信号 δ 75.3 与 δ 1.75 (H-16), 1.59 (H-22) 和 1.15 (H-28) 相关, 表明羟基取代位于 C-18 位。NOESY 谱中 δ 4.70 (1H, m) 与 0.86 (H-24) 相关, 表明 C-3 位氧取代为 α -构型。综上所述, 推断化合

物 1 结构为 3 α -桂皮酰氧基熊果-20(29)-烯-18 β -醇, 经相关数据库检索, 该化合物为新化合物, 命名为醋栗叶醇。

化合物 2: 白色粉末 (甲醇), 易溶于石油醚、三氯甲烷; 分子式 C₃₀H₅₀O, ESI-MS m/z : 427.2 [M+

HJ^+ ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 3.46 (1H, dd, $J = 10.5, 5.7$ Hz, H-3), 0.78 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-27a), 0.10 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-27b), 1.17 (3H, brs, H-29), 1.07 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30), 0.90~1.24 (15H, s, H-23~26, 28, 29, $\text{CH}_3 \times 5$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.0 (C-1), 27.9 (C-2), 78.6 (C-3), 39.9 (C-4), 56.5 (C-5), 18.6 (C-6), 39.2 (C-7), 37.7 (C-8), 54.6 (C-9), 38.0 (C-10), 18.3 (C-11), 35.9 (C-12), 27.2 (C-13), 32.9 (C-14), 22.0 (C-15), 28.5 (C-16), 32.5 (C-17), 50.8 (C-18), 41.3 (C-19), 39.3 (C-20), 31.7 (C-21), 42.7 (C-22), 28.8 (C-23), 16.6 (C-24), 16.7 (C-25), 18.6 (C-26), 13.9 (C-27), 28.9 (C-28), 19.0 (C-29), 21.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为叶下珠醇。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), 易溶于丙酮、甲醇; 香草醛-浓硫酸反应显示紫色, 提示可能为萜类化合物; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.72 (3H, s, H-29), 0.75 (3H, s, H-30), 0.84 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, s, H-27), 0.92 (3H, s, H-24), 0.96 (3H, s, H-26), 1.08 (3H, s, H-23), 5.25 (1H, brs, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 47.6 (C-1), 68.6 (C-2), 83.6 (C-3), 39.2 (C-4), 55.3 (C-5), 18.4 (C-6), 32.5 (C-7), 39.3 (C-8), 46.4 (C-9), 38.2 (C-10), 23.5 (C-11), 122.1 (C-12), 143.9 (C-13), 41.2 (C-14), 27.7 (C-15), 23.0 (C-16), 46.3 (C-17), 41.8 (C-18), 46.0 (C-19), 30.7 (C-20), 33.9 (C-21), 32.6 (C-22), 29.7 (C-23), 16.7 (C-24), 16.5 (C-25), 16.9 (C-26), 25.9 (C-27), 180.5 (C-28), 33.1 (C-29), 23.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为山楂酸。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), 易溶于甲醇; 香草醛-浓硫酸反应显紫色, 提示化合物为萜类成分; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.04 (1H, s, H-11), 6.56 (1H, dd, $J = 11.7, 17.8$ Hz, H-19), 5.63 (1H, dd, $J = 11.7, 1.9$ Hz, H-20a), 5.52 (1H, dd, $J = 17.8, 1.9$ Hz, H-20b), 0.94~1.95 (12H, s, H-15~18, $\text{CH}_3 \times 4$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 36.3 (C-1), 27.5 (C-2), 78.5 (C-3), 39.8 (C-4), 54.4 (C-5), 17.7 (C-6), 39.9 (C-7), 71.1 (C-8), 168.9 (C-9), 41.4 (C-10), 121.5 (C-11), 187.5 (C-12), 129.8 (C-13), 155.7 (C-14), 132.5 (C-15), 123.3 (C-16), 12.3 (C-17), 28.4 (C-18), 15.6 (C-19), 20.9 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为米念芭素 E。

化合物 **5**: 黄色粉末 (甲醇), 溶于甲醇、乙醇

及含水醇溶液; 三氯化铝加热后显亮黄色荧光, 提示可能是黄酮类化合物; ESI-MS m/z : 301.2 $[\text{M}-\text{H}-\text{rha}]^-$, 447.2 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.30 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.14 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 7.30 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.26 (1H, dd, $J = 2.2, 8.3$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 5.31 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-1''), 0.92 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 158.3 (C-2), 136.1 (C-3), 179.5 (C-4), 159.2 (C-5), 99.7 (C-6), 165.6 (C-7), 94.7 (C-8), 163.0 (C-9), 105.8 (C-10), 122.9 (C-1'), 116.3 (C-2'), 146.2 (C-3'), 149.6 (C-4'), 116.9 (C-5'), 122.9 (C-6'), 103.4 (C-1''), 71.9 (C-2''), 72.0 (C-3''), 73.2 (C-4''), 71.8 (C-5''), 17.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为槲皮苷。

化合物 **6**: 无色针晶 (甲醇); 分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 137.1 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.02 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2, 6), 6.42 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3, 5), 9.01 (1H, s, -OH), 12.50 (1H, s, -COOH); $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 128.7 (C-1), 131.6 (C-2), 114.5 (C-3), 158.7 (C-4), 114.5 (C-5), 131.6 (C-6), 169.4 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **7**: 无色粉末 (甲醇); 分子式 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 167.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O) δ : 6.65 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3, 5), 7.10 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2, 6), 3.68 (3H, s, -OCH₃), 1.95 (2H, s, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, D_2O) δ : 124.6 (C-1), 114.8 (C-2), 131.7 (C-3), 154.4 (C-4), 131.7 (C-5), 114.8 (C-6), 55.7 (C-7), 169.8 (C-8), 107.4 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为 4-羟基苯乙酸甲酯。

化合物 **8**: 白色粉末; 分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_8$, ESI-MS m/z : 299.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O) δ : 7.87 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2, 6), 7.10 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-3, 5), 5.13 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, D_2O) δ : 125.9 (C-1), 131.5 (C-2), 115.9 (C-3), 160.0 (C-4), 115.9 (C-5), 131.5 (C-6), 171.3 (C-7), 99.5 (C-1'), 72.8 (C-2'), 76.1 (C-3'), 69.3 (C-4'), 75.4 (C-5'), 60.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为 4-O-葡萄糖基苯甲酸。

化合物 **9**: 无色晶体 (甲醇); 分子式 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, ESI-MS m/z : 117.2 $[\text{M}-\text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,

CD₃OD) δ : 2.58 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 29.8 (CH₃), 176.1 (CO)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为硫代乙酰。

化合物 **10**: 白色粉末(乙醇); 分子式 C₅H₇NO₃, ESI-MS m/z : 128.1 [M-H]⁻; ¹H-NMR (300 MHz, D₂O) δ : 4.30 (1H, dd, J = 4.9, 9.1 Hz, H-5), 2.31 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-3), 2.45 (1H, m, H-4a), 2.01 (1H, m, H-4b); ¹³C-NMR (75 MHz, D₂O) δ : 181.7 (C-2), 29.1 (C-3), 24.3 (C-4), 55.8 (C-5), 176.3 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 *L*-焦谷氨酸。

参考文献

- [1] 凌雪, 张迪, 严雪龙, 等. 西印度醋栗化学成分及活性研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2015, 34(6): 40-43.
- [2] Leeya Y, Mulvany M J, Queiroz E F, et al. Hypotensive activity of an *n*-butanol extract and their purified compounds from leaves of *Phyllanthus acidus* (L.) Skeels in rats [J]. *Eur J Pharmacol*, 2010, 649(1/3): 301-313.
- [3] Longuefosse J L, Nossin E. Medical ethnobotany survey in Martinique [J]. *J Ethnopharmacol*, 1996, 53(3): 117-142.
- [4] Zheng X H, Yang J, Lv J J, et al. Phyllaciduloids A-D: Four new cleistanthane diterpenoids from *Phyllanthus acidus* (L.) Skeels [J]. *Fitoterapia*, 2018, 125(3): 89-93.
- [5] Duong T H, Bui X H, Pierre L P, et al. Two novel diterpenes from the root of *Phyllanthus acidus* (L.) Skeels [J]. *Tetrahedron*, 2017, 73(38): 5634-5638.
- [6] Ndlebe V J, Crouch N R, Mulholland D A. Triterpenoids from the African tree *Phyllanthus polyanthus* [J]. *Phytochem Lett*, 2008, 1(1): 11-17.
- [7] Liao X, Peng S L, Ding L S. Chemical constituents of *Rabdosia leucophylla* [J]. *Acta Bot Sin*, 1997, 39(11): 1073-1077.
- [8] Dan S, Yang X Y, Feng X, et al. The diterpenes ovoideal A-G from *Tirpitzia ovoidea* [J]. *Molecules*, 2014, 19(11): 18966-18979.
- [9] 尚小雅, 李帅, 王素娟, 等. 红绒毛羊蹄甲中的黄酮类成分 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 196-199.
- [10] 杜伟东, 吴蓓, 李志峰, 等. 小花清风藤化学成分的分离与鉴定 (II) [J]. 中草药, 2019, 50(18): 4277-4280.
- [11] 邱玲, 何鑫, 冯丹, 等. 冬虫夏草中一株内生菌次级代谢产物的化学成分 [J]. 应用与环境生物学报, 2018, 24(6): 1290-1290.
- [12] 冯子明, 杨桢楠, 姜建双, 等. 野菊花的化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(24): 3302-3305.
- [13] 高锦明, 沈杰, 杨雪, 等. 黄白红菇的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2001, 23(3): 385-393.
- [14] 任东春, 钱士辉, 杨念云, 等. 明党参化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(1): 47-49.