

赤雹茎的化学成分研究

陈显强^{1,2}, 周雪峰², 刘大有¹, 王隶书³, 杨斌², 刘永宏^{2*}

1. 长春中医药大学药学院, 吉林 长春 130117

2. 中国科学院南海海洋研究所 中国科学院海洋生物资源可持续利用重点实验室, 广东省海洋药物重点实验室, 广东 广州 510301

3. 吉林省中医药科学院, 吉林 长春 130021

摘要: 目的 研究赤雹 *Thladiantha dubia* 茎化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、中压柱色谱和薄层制备色谱方法进行分离纯化, 利用理化性质和波谱数据鉴定结构。结果 从赤雹茎乙醇提取物中分离鉴定了 10 个化合物, 分别为山柰酚-7-*O*- α -L-鼠李糖苷 (1)、山柰酚-3-*O*-(6''-*O*- α -L-鼠李糖苷)- β -D-葡萄糖苷 (2)、咖啡酸乙酯 (3)、3, 4-二甲氧基苯乙酮 (4)、豆甾醇 (5)、胆甾醇 (6)、 α -菠甾醇 (7)、(2*R*, 3*S*, 2'*S*, 4*E*, 8*E*)- $\Delta^{4(5)}$, $\Delta^{8(9)}$ -鞘氨醇-2'-羟基-十六碳酰胺 (8)、1-(17*Z*-二十四碳烯基)-甘油醚 (9)、邻苯二甲酸二-(2-乙基)-己酯 (10)。结论 化合物 3、9、10 为首次从葫芦科中分离得到, 化合物 1、2 首次从赤雹属分离得到, 化合物 4、5、6、8 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 赤雹; 赤雹属; 黄酮; 甾体; 山柰酚-7-*O*- α -L-鼠李糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)10-1929-04

Chemical constituents from stem of *Thladiantha dubia*

CHEN Xian-qiang^{1,2}, ZHOU Xue-feng², LIU Da-you¹, WANG Li-shu³, YANG Bin², LIU Yong-hong²

1. College of Pharmacy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China

2. Key Laboratory of Marine Bio-resources Sustainable Utilization, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

3. Jilin Academy of Traditional Chinese Medicine, Changchun 130021, China

Key words: *Thladiantha dubia* Bunge; *Thladiantha* Bunge; flavone; steroids; kaempferol-7-*O*- α -L-rhamnoside

赤雹 *Thladiantha dubia* Bunge 为葫芦科赤雹属植物, 主要分布于华北、东北、内蒙古等地区, 以果实及块根入药。其果实用于跌打损伤、嗝气吐酸、黄疸、肠炎、痢疾、肺结核咯血; 其块根用于乳汁不下、乳房胀痛^[1], 在满族民间沿用已久, 疗效显著。有关赤雹的化学成分报道较少见, 日本学者 Nagao 等^[2-3]从该药用植物根的甲醇提取物中得到了 6 个三萜皂苷 dubioside A~F; 2008 年, 王亚春等^[4]从赤雹果鉴定了 5 个化合物, 主要是甾体和脂肪烃; 李兰芳等^[5]通过 GC-MS 分析赤雹果挥发油发现主要含有机酸, 其中主要成分十六烷酸占 34.65%。为填补该植物化学成分研究在国内外的空白, 同时也为该药用植物进一步的开发利用提供一

定的理论基础, 首次对赤雹茎的化学成分进行研究, 分离并鉴定了 10 个化合物, 分别为山柰酚-7-*O*- α -L-鼠李糖苷 (kaempferol-7-*O*- α -L-rhamnoside, 1)、山柰酚-3-*O*-(6''-*O*- α -L-鼠李糖苷)- β -D-葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*- β -D-(6''-*O*- α -L-rhamnopyranosyl) glucopyranoside, 2]、咖啡酸乙酯 (ethyl caffeate, 3)、3, 4-二甲氧基苯乙酮 (3, 4-dimethoxyacetophenone, 4)、豆甾醇 (stigmasterol, 5)、胆甾醇 (cholesterol, 6)、 α -菠甾醇 (α -spinasterol, 7)、(2*R*, 3*S*, 2'*S*, 4*E*, 8*E*)- $\Delta^{4(5)}$, $\Delta^{8(9)}$ -鞘氨醇-2'-羟基-十六碳酰胺 [(2*R*, 3*S*, 2'*S*, 4*E*, 8*E*)- $\Delta^{4(5)}$, $\Delta^{8(9)}$ -sphingosine-2'-hydroxyhexadecanoylamide, 8]、1-(17*Z*-二十四碳烯基)-甘油醚 [3-[(17*Z*)-17-tetracosen-1-yloxy]-1, 2-propanediol, 9]、

收稿日期: 2011-01-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30973679)

作者简介: 陈显强, 男, 硕士研究生, 主要从事天然产物研究。

*通讯作者 刘永宏 Tel: (020)89023244 E-mail: yonghongliu@scsio.ac.cn

邻苯二甲酸二-(2-乙基)-己酯[phthalic acid bis-(2-ethylhexyl)-ester, **10**]。化合物 **3**、**9**、**10** 为首次从葫芦科中分离得到, 化合物 **1**、**2** 为首次从赤雹属分离得到, **4**、**5**、**6**、**8** 首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

显微熔点仪 XT—5; Avance 500 核磁共振仪(美国 Bruker 公司); ESI-MS 质谱仪(美国 Agilent 公司); 中压制备柱色谱为 Buchi 公司产品(C615/605); 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (Pharmacia); 薄层色谱硅胶、柱色谱硅胶和薄层制备板(20 cm×20 cm×0.05 cm)均购自青岛海洋化工厂, 化学试剂均为国产分析纯。

赤雹 2008 年 6 月采集于吉林省长白山, 经长春中医药大学邓明鲁教授鉴定为 *Thladiantha dubia* Bunge。

2 提取与分离

赤雹茎粉碎后用 95%乙醇提 3 次, 每次 4 d, 合并提取液并减压浓缩得 200 g 粗膏。粗膏加水使成混悬液, 依次用氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 氯仿部分萃取物和醋酸乙酯萃取物合并得 35 g, 正丁醇萃取物 30 g。氯仿部分和醋酸乙酯萃取物合并部分先进行中压柱色谱分离成 8 个部分, 再结合 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、硅胶柱色谱、制备薄层色谱进行分离, 得到化合物 **1**(18 mg)、**2**(10 mg)、**3**(1.3 mg)、**4**(6 mg)、**8**(12.7 mg)、**9**(12 mg)、**10**(2 mg)。从正丁醇萃取物中分得化合物 **5**(7 mg)、**6**(10 mg)、**7**(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色针晶(甲醇), mp 227~231 °C, 紫外 254 nm 有强吸收, 硫酸香草醛显淡黄色。ESI-MS m/z : 433 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 1.13 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, CH_3-5''), 3.3~3.5 (2H, m, H-3'', 4''), 3.65 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2''), 3.85 (1H, br s, H-5''), 5.55 (1H, s, H-1''), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.93 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 8.08 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 17.8 (C-6''), 69.7 (C-5''), 69.8 (C-2''), 69.9 (C-3''), 71.5 (C-4''), 94.3 (C-8), 98.3 (C-1''), 98.7 (C-6), 115.4 (C-3', 5'), 121.5 (C-1'), 129.6 (C-2', 6'), 155.6 (C-9), 159.2 (C-4'), 160.3 (C-5), 161.3 (C-7), 176.0 (C-4)。数据与文献报道完全一致^[6], 鉴定化合物 **1** 为山柰酚-7-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **2**: 淡黄色针状晶体(甲醇), mp 213~215 °C。紫外 254 nm 有荧光, 硫酸香草醛显淡黄色。ESI-MS m/z : 617 $[M+Na]^+$, 593 $[M-H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.07 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, br s, H-6), 6.44 (1H, br s, H-8), 5.47 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glu-H-1), 5.37 (1H, br s, Rha-H-1), 3.0~4.2 (10H), 1.11 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, Rha- CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 176.8 (C-4), 164.5 (C-7), 160.0 (C-4'), 160.9 (C-5), 156.5 (C-2), 156.3 (C-9), 133.9 (C-3), 131.0 (C-2', 6'), 121.1 (C-1'), 115.2 (C-3', 5'), 103.8 (C-10), 101.3 (C-1''), 98.3 (C-6), 93.2 (C-8), 76.0 (C-5''), 76.5 (C-3''), 74.1 (C-2''), 70.1 (C-4''), 66.8 (C-6''), 100.5 (C-1'''), 70.5 (C-3'''), 70.3 (C-2'''), 72.0 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.4 (C-6''')。数据与文献报道基本一致^[7-8], 故鉴定化合物 **2** 为山柰酚-3-O-(6''-O- α -L-鼠李糖苷)- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **3**: 无色晶体(丙酮), mp 143~147 °C, 紫外 254 nm 有紫黑色斑点, 硫酸香草醛显橘红色。ESI-MS m/z : 209 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.43 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2'), 4.40 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 6.25 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- α), 6.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.90 (1H, dd, $J = 8.0, 2.5$ Hz, H-6), 7.01 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2), 7.60 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- β); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 14.6 (C-2'), 59.8 (C-1'), 115.0 (C- β), 115.7 (C-2), 117.0 (C-5), 123.2 (C-6), 127.7 (C-1), 146.2 (C-4), 147.5 (C-3), 149.5 (C- α), 168.0 (C=O)。数据与文献报道基本一致^[9-10], 鉴定化合物 **3** 为咖啡酸乙酯。

化合物 **4**: 无色晶体(甲醇), mp 48~52 °C。紫外 254 nm 有荧光, 硫酸香草醛较难显色。ESI-MS m/z : 181 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, MeOD) δ : 7.54 (1H, br s, H-2), 7.19 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-6), 7.10 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5), 3.74 (3H, s), 3.75 (3H, s), 2.20 (3H, s); ^{13}C -NMR (125 MHz, MeOD) δ : 197.0 (C=O), 153.5 (C-4), 148.9 (C-3), 130.8 (C-1), 123.5 (C-6), 111.0 (C-5), 110.4 (C-2), 55.9 (C-3-OCH₃), 56.0 (C-4-OCH₃), 26.5 (C-1-COCH₃)。7.54、7.19、7.10 为苯环上的氢, 结合耦合常数和峰形判断为 1, 3, 4 取代, 该化合物的波谱数据与文献数据基本一致^[11], 因此鉴定化合物 **4** 为 3, 4-二甲氧基苯乙酮。

化合物 **5**: 白色针晶(醋酸乙酯), mp 158~162 °C。紫外 254 nm 略有吸收, 硫酸香草醛显紫红色。

ESI-MS m/z : 413 $[M+H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.34 (1H, br d, $J = 5.2$ Hz, H-6), 5.14 (1H, dd, $J = 15.0, 8.5$ Hz, H-23), 5.03 (1H, dd, $J = 15.0, 8.5$ Hz, H-22), 3.59 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, H-21), 1.01 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26 或 H-27), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26 或 H-27), 0.80 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-29), 0.75 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 140.1 (C-5), 138.2 (C-22), 129.5 (C-23), 120.9 (C-6), 71.1 (C-3), 56.1 (C-14), 55.9 (C-17), 49.5 (C-9), 43.0 (C-12), 42.9 (C-1), 40.3 (C-20), 39.6 (C-4), 37.2 (C-10), 36.6 (C-2), 31.8 (C-7, 8), 31.5 (C-25), 29.2 (C-16), 25.4 (C-15), 23.9 (C-28), 21.4 (C-11), 21.1 (C-26, 27), 19.8 (C-21), 19.0 (C-19), 12.3 (C-18), 12.1 (C-29)。数据与文献报道基本一致^[12-13], 鉴定化合物 **5** 为豆甾醇。

化合物 **6**: 白色针晶 (丙酮), mp 264~268 °C。紫外 254 nm 没有荧光, 硫酸香草醛显紫红色。ESI-MS m/z : 387 $[M+H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.34 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-6), 3.53 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 5.2$ Hz, H-21), 0.80~0.90 (6H, H-26, 27), 0.68 (3H, s, H-18)。数据与文献报道基本一致^[14], 该化合物与对照品共薄层 Rf 值相同, 硫酸香草醛显色一样, 并且与对照品混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 **6** 为胆甾醇。

化合物 **7**: 白色针晶 (丙酮), mp 171~173 °C。紫外 254 nm 没有荧光, 硫酸香草醛显紫红色。ESI-MS m/z : 413 $[M+H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.17 (2H, m, H-22, 23), 5.02 (1H, dd, $J = 15.0, 8.4$ Hz, H-7), 3.57 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-21), 0.84 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-26 或 H-27), 0.82 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-26 或 H-27), 0.80 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-29), 0.79 (3H, s, H-19), 0.54 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 139.6 (C-8), 138.1 (C-22), 129.5 (C-23), 117.5 (C-7), 71.1 (C-3), 55.9 (C-17), 55.1 (C-14), 51.3 (C-24), 49.5 (C-9), 43.3 (C-13), 40.8 (C-5), 40.5 (C-20), 40.2 (C-12), 39.5 (C-4), 37.2 (C-1), 34.2 (C-10), 31.8 (C-25), 31.5 (C-2), 29.6 (C-6), 28.5 (C-16), 25.4 (C-28), 23.0 (C-15), 21.6 (C-11), 21.4 (C-26), 21.1 (C-21), 19.0 (C-27), 13.1 (C-19), 12.4 (C-29), 12.2 (C-18)。数据与文献报道基本一致^[15], 鉴定化合物 **7** 为 α -菠甾醇。

化合物 **8**: 白色粉末, mp 101~103 °C。紫外 254 nm 没有荧光, 硫酸香草醛显紫红色。ESI-MS

m/z : 552 $[M+H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.21 (1H, br d, $J = 7.0$ Hz, NH), 5.78 (1H, dt, $J = 15.5, 6.5$ Hz, H-5), 5.51 (1H, dd, $J = 15.5, 6.5$ Hz, H-4), 5.42 (1H, dt, $J = 15.5, 6.5$ Hz, H-8), 5.36 (1H, dt, $J = 15.5, 6.5$ Hz, H-9), 4.27 (1H, br s, H-3), 4.12 (1H, br d, $J = 4.0$ Hz, H-2'), 3.90 (1H, br d, $J = 9.5$ Hz, Ha-1), 3.81 (1H, br d, $J = 9.5$ Hz, H-2), 3.75 (1H, dd, $J = 12.4, 5.8$ Hz, H-1b), 2.11 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-7), 2.06 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-6), 1.97 (2H, q, $J = 6.0$ Hz, H-10), 1.80 (1H, m, H-3'a), 1.62 (1H, m, H-3'b), 1.41 (2H, m, H-4'), 1.25 (36H, br s), 0.87 (6H, t, $J = 7$ Hz, H-18, 16'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 174.8 (C-1'), 133.8 (C-5), 131.4 (C-8), 130.8 (C-4), 129.0 (C-9), 75.8 (C-2'), 74.4 (C-3), 62.2 (C-1), 54.4 (C-2), 34.8 (C-3'), 32.6 (C-6), 32.4 (C-7), 32.1 (C-10), 29.7~29.2 (C-9~16, C-5'~15'), 25.1 (C-4'), 14.1 (C-16', 18)。数据与文献基本一致^[16], 因此鉴定化合物 **8** 为 (2R, 3S, 2'S, 4E, 8E)- $\Delta^{4(5)}$, $\Delta^{8(9)}$ -鞘氨醇-2'-羟基-十六碳酰胺。

化合物 **9**: 白色晶体 (甲醇), mp 45~48 °C, 紫外 254 nm 略有吸收, 硫酸香草醛显紫红色。ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.86 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-24'), 1.11~1.30 (34 H, m, H-3'~15', H-20'~23'), 1.55 (2H, m, H-2'), 1.98 (4H, m, H-16', 19'), 3.40~3.52 (4H, m), 3.64 (1H, dd, $J = 11.5, 6.0$ Hz), 3.75 (1H, dd, $J = 11.5, 6.0$ Hz), 3.88 (1H, m), 5.34 (2H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 14.3 (C-24'), 22.6, 25.6, 26.0, 26.5, 27.3, 28.3~32.1 ($15 \times \text{CH}_2$), 69.6, 71.0, 72.6, 73.2, 129.6 (C-17'或 C-18'), 130.2 (C-17'或 C-18')。与文献报道一致^[17], 因此鉴定化合物 **9** 为 1-(17Z-二十四碳烯基)-甘油醚。

化合物 **10**: 无色油状物, 紫外 254 nm 有强烈吸收, 硫酸香草醛显紫色。ESI-MS m/z : 391 $[M+H]^+$, 389 $[M-H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.70 (2H, dd, $J = 5.5, 3.0$ Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, $J = 5.5, 3.0$ Hz, H-4, 5), 4.22 (4H, m, H-1'), 1.68 (2H, m, H-2'), 1.30~1.47 (16H, m, H-3', 4', 5', 7'), 0.90~0.92 (12H, m, H-6', 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 167.8 (CO), 132.4 (C-1, 2), 131.2 (C-4, 5), 129.1 (C-3, 6), 68.0 (C-1'), 38.5 (C-2'), 30.4 (C-3'), 28.9 (C-4'), 23.8 (C-7'), 23.1 (C-5'), 14.1 (C-6'), 11.2 (C-8')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 鉴定化合物 **10** 为邻苯二甲酸二-(2-乙基)-己酯。

参考文献

- [1] 谢宗万. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000.
- [2] Nagao T, Okabe H, Mihashi K, *et al.* Studies on the constituents of *Thladiantha dubia* Bunge. I. The structures of dubiosides A, B, and C, the quillaic acid glucuronide saponins isolated from the tuber [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(4): 925-929.
- [3] Nagao T, Tanaka R, Okabe H, *et al.* Studies on the constituents of *Thladiantha dubia* Bunge. II. Structures of dubiosides D, E and F, neutral saponins of quillaic acid isolated from the tuber [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(2): 378-381.
- [4] 王亚春, 佟继铭, 李 喆, 等. 赤雹果脂溶性化学成分的研究 [J]. 中国现代应用药学, 2008, 23(5): 365-367.
- [5] 李兰芳, 佟继铭, 吉 力, 等. 赤雹挥发油成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(10): 1478.
- [6] 刘有强, 孔令义. 闹羊花中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 199-201.
- [7] 苏东敏. 有毒植物薄叶山柑和苦藤的化学成份及生物活性研究 当归化学成分及指纹图谱研究 [D]. 北京: 中国医学科学院中国协和医科大学, 2007.
- [8] 唐文照, 苏东敏, 庾石山, 等. 少药八角果实中的黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(10): 1452-1454.
- [9] 陈伊蕾, 谭俊杰, 陆露璐, 等. 肾茶水溶性成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 689-693.
- [10] Uwai K, Osanai Y, Imaizumi T, *et al.* Inhibitory effect of the alkyl side chain of caffeic acid analogues on lipopolysaccharide-induced nitric oxide production in RAW 264. 7 macrophages [J]. *Bioorg Med Chem*, 2008, 16(16): 7795-7803.
- [11] 冯卫生, 李 倩, 郑晓珂. 吊石苣苔的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(5): 337-338.
- [12] 邱蕴绮, 漆淑华, 张 偲, 等. 阔苞菊的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 701-704.
- [13] Forgo P, Köv é r K E. Gradient enhanced selective experiments in the ^1H NMR chemical shift assignment of the skeleton and side-chain resonances of stigmaterol, a phytosterol derivative [J]. *Steroids*, 2004, 69(1): 43-50.
- [14] 严小红, 宋国强, 周秀红, 等. 一种南海海绵 (*Acanthella* sp.) 的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(3): 199-202.
- [15] 朱占军, 潘瑞乐, 斯建勇, 等. 锥叶柴胡化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(5): 833-835.
- [16] 蓝文健, 苏镜娱, 曾陇梅. 扭曲肉芝软珊瑚的化学成分研究 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2005, 44(4): 59-62.
- [17] 梁利岩, 邓松之, 吴厚铭. 南海海绵 *Axinyssa aplysinoides* 的化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2001, 20(2): 1-4.
- [18] 张军民, 石晓峰, 马趣环, 等. 雪松松针化学成分研究 (2) [J]. 中药材, 2010, 33(7): 1084-1086.