

镰形棘豆的化学成分研究

田永强, 赵海波, 刘航, 田苗, 侯相民 (兰州交通大学化学与生物工程学院, 甘肃兰州 730070)

摘要 [目的]研究镰形棘豆(*Oxytropis falcata* Bunge)的化学成分。[方法]应用正、反相硅胶柱色谱法进行分离纯化,根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。[结果]从镰形棘豆95%乙醇提取物中分离得到了8种化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇(1)、柚皮素(2)、5,6-二羟基-2,7,3',4'-四甲氧基黄酮醇(3)、5,6-二羟基-2,7,4'-三甲氧基黄酮醇(4)、3',4',5,7-四羟基二氢黄酮(5)、黄芩素(6)、7 α -hydroxysitosterol (7)、7-oxositosterol (8)。[结论]化合物2~8为首次从该植物中分离得到。

关键词 镰形棘豆;化学成分

中图分类号 S567 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2010)26-14340-02

Study on Chemical Constituents of *Oxytropis falcata* Bunge

TIAN Yong-qiang et al (School of Chemical and Biomedical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, Gansu 730070)

Abstract [Objective] To study the chemical constituents of the whole plant of *Oxytropis falcata* Bunge. [Method] The chemical constituents were isolated by the column chromatography of silica gel and RP-18 gel. Their chemical structures were elucidated on the basis of physico-chemical properties and spectral data analysis. [Result] 8 compounds were obtained and identified as β -sitosterol (1), naringenin (2), 5,6-dihydroxy-3,7,3',4'-tetramethoxyflavonol (3), 5,6-dihydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavonol (4), 3',4',5,7-tetrahydroxy-flavanone (5), apigenin (6), 7 α -hydroxysitosterol (7), 7-oxositosterol (8). [Conclusion] Compounds 2-8 were isolated from the plant for the first time.

Key words *Oxytropis falcata* Bunge; Chemical constituents

藏药镰形棘豆(*Oxytropis falcata* Bunge)是棘豆属一种药用植物,主要生长在海拔2 700~4 300 m的河滩、沙地、沟谷、山坡和灌木林,广泛分布于我国青海省、甘肃省南部及四川省西部等地,资源丰富,藏药名为“达夏”^[1],是我国青藏高原常用的民间草药之一。据《晶珠本草》及《中华人民共和国卫生部药品标准》藏药第一册记载,其根、茎或全草入药,味辛、性寒,有小毒,入肺、脾,具有清热解毒、涩脉止血、生肌愈疮和通便等功效。内服可治流感、扁桃体炎、高烧和喉炎等症以及藏医的黄水病,外敷治疗疮疖肿痛、创伤、骨伤疼痛^[2]。民间多用于解毒、镇痛,当地居民有用其粉末撒于患处治疗刀伤,效果甚好。现代药理研究表明,镰形棘豆的化学成分主要是大极性的生物碱,并且黄酮含量也较多^[3]。另外,藏医在临床上使用广泛,是多种藏药复方或藏成药的主要药物,被誉为“草药之王”。为此,笔者对采自青海省贵德县的藏药镰形棘豆全草进行了化学成分研究,通过正、反相硅胶柱色谱、制备薄层层析(PTLC)和重结晶等手段,从其95%乙醇提取物中分离得到了8种化合物,利用现代波谱技术鉴定了7个化合物的结构,其中化合物2~8为首次从该属植物中分离得到。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 研究对象。镰形棘豆于2008年9月购自青海省贵德县,由西北师范大学郑尚珍教授鉴定镰形棘豆(*Oxytropis falcata* Bunge)全草,植物标本存放于兰州交通大学天然药物实验室。

1.1.2 主要试剂。常规提取分离用溶剂为北京化工厂产品,均为分析纯。

1.1.3 主要仪器。Broker ARX 400核磁共振波谱仪,TMS内标;ZABHS双聚焦高分辨有机质谱仪;RE-5285A旋转蒸发器,由上海亚荣生化仪器厂生产;ZF7⁺三用紫外分析仪,由上

海康华生化仪器制造有限公司生产;不同规格的正向柱层析硅胶及GF₂₅₄薄层层析硅胶均为青岛硅创精细化工有限公司产品;反相硅胶(ODS)(100~200目)及反相硅胶板(RP-18WF_{254s})均为德国Merck公司产品。

1.2 方法

1.2.1 提取。镰形棘豆4.5 kg,室温干燥粉碎,用100 L 95%乙醇常温提取3次(每次7 d),减压回收乙醇得总浸膏180 g。将粗浸膏悬浮于2 L 65℃左右的温水中,用石油醚、乙酸乙酯依次萃取,萃取溶剂用量为2 L(萃取3次),合并萃取液,减压蒸馏回收溶剂得乙酸乙酯萃取部位85 g。

1.2.2 分离。将乙酸乙酯萃取部位(85 g)进行硅胶柱色谱分离。用200~300目硅胶装柱,正己烷-丙酮(10:1~0:1)梯度洗脱,薄层色谱检测合并相似点将其分为Fr₁~Fr₅5部分。Fr₁部分用正己烷反复重结晶得化合物1(40 mg);Fr₂部分用300~400目硅胶色谱柱分离,以正己烷-乙酸乙酯(8:1、6:1、4:1)为流动相,正己烷-乙酸乙酯(8:1)反复洗脱得化合物2(22 mg),正己烷-乙酸乙酯(6:1)洗脱得化合物3的粗品,再用反相柱(ODS)分离,以甲醇-水(1:1)反复洗脱得化合物3纯品(9 mg);Fr₃部分用300~400目硅胶色谱柱分离,以正己烷-乙酸乙酯(6:1)为流动相,反复洗脱得化合物4粗品,再用反相柱分离,甲醇-水(2:1)反复洗脱得化合物4(23 mg);Fr₄部分用300~400目硅胶色谱分离,以正己烷-丙酮(4:1、2:1)洗脱得化合物5的粗品和一油状物,化合物5粗品再用正己烷-氯仿(1:1)反复洗脱得化合物5纯品(8 mg),油状物再用反相柱分离,以甲醇-水(2.5:1)反复洗脱得化合物6(14 mg),以甲醇-水(3.5:1)反复洗脱得化合物7(24 mg);Fr₅部分用300~400目硅胶色谱柱分离,氯仿-丙酮体系(15:1)反复洗脱得化合物8(64 mg)。

2 结果与分析

2.1 化合物1 无色针晶,C₂₉H₅₀O,化合物1与 β -谷甾醇标样进行TLC检视,在2种展开体系下具有相同的R_f值,同时混合熔点不降低,故鉴定化合物1为 β -谷甾醇。

2.2 化合物2 无色针状结晶,分子式C₁₅H₁₂O₅,FAB-MS

作者简介 田永强(19-),男,甘肃庄浪人,博士,副教授,硕士生导师,从事生物化学研究。

收稿日期 2010-05-31

m/z : 272 [M]⁺; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, TMS) δ_H 12.13 (1H, s, 5-OH), 10.77 (1H, s, 7-OH), 9.56 (1H, s, 4'-OH), 7.30 (2H, dd, $J=3.0, 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, $J=3.0, 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.86 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 5.88 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 2.67 (1H, dd, $J=3.0, 17.0$ Hz, H-3e), 3.26 (1H, dd, $J=12.8, 17.0$ Hz, H-3a), 5.43 (1H, dd, $J=3.0, 12.8$ Hz, H-2a); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, TMS) δ_C 78.4 (C-2), 42.0 (C-3), 196.3 (C-4), 163.1 (C-5), 95.6 (C-6), 166.3 (C-7), 94.9 (C-8), 162.9 (C-9), 101.8 (C-10), 128.9 (C-1'), 128.2 (C-2'), 115.1 (C-3'), 157.8 (C-4'), 115.1 (C-5'), 128.2 (C-6')。其波谱数据与文献报道化合物^[4-5]基本一致,故鉴定化合物 2 为柚皮素。

2.3 化合物 3 黄色粉末,分子式 C₁₉H₁₈O₈; FAB-MS m/z : 374 [M]⁺; ¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆, TMS) δ_H 12.88 (s, 5-OH), 7.69 (1H, dd, $J=2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 7.70 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.09 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.64 (1H, s, H-8), 3.89 (3H, s, -OCH₃), 3.86 (3H, s, -OCH₃), 3.81 (3H, s, -OCH₃), 3.78 (3H, s, -OCH₃), 3.72 (3H, s, -OCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, acetone-d₆, TMS) δ_C 156.2 (C-2), 138.8 (C-3), 179.2 (C-4), 153.1 (C-5), 131.6 (C-6), 152.8 (C-7), 94.0 (C-8), 157.1 (C-9), 105.9 (C-10), 123.1 (C-1'), 112.0 (C-2'), 150.6 (C-3'), 152.1 (C-4'), 112.2 (C-5'), 122.8 (C-6'), 60.2 (-OCH₃), 59.2 (-OCH₃), 55.8 (-OCH₃), 55.4 (-OCH₃)。其波谱数据与文献报道化合物^[6]基本一致,故鉴定化合物 3 为 5,6-二羟基-2,7,3',4'-四甲氧基黄酮醇。

2.4 化合物 4 黄色粉末,分子式 C₁₈H₁₆O₇; FAB-MS m/z : 344 [M]⁺; ¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆, TMS) δ_H 12.90 (s, 5-OH), 8.02 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', H-6'), 7.02 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', H-5'), 6.60 (1H, s, H-8), 3.87 (3H, s, -OCH₃), 3.82 (3H, s, -OCH₃), 3.81 (3H, s, -OCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, acetone-d₆, TMS) δ_C 157.0 (C-2), 139.5 (C-3), 178.8 (C-4), 153.2 (C-5), 131.8 (C-6), 152.8 (C-7), 94.2 (C-8), 157.2 (C-9), 106.0 (C-10), 124.1 (C-1'), 130.6 (C-2'), 114.1 (C-3'), 162.2 (C-4'), 114.2 (C-5'), 130.6 (C-6'), 60.1 (-OCH₃), 59.6 (-OCH₃), 55.2 (-OCH₃)。其波谱数据与文献报道化合物^[7]基本一致,故鉴定化合物 4 为 5,6-二羟基-2,7,4'-三甲氧基黄酮醇。

2.5 化合物 5 黄色粉末,分子式 C₁₅H₁₂O₆; FAB-MS m/z : 288 [M]⁺; ¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆, TMS) δ_H 12.17 (s, 5-OH), 7.03 (1H, s, H-2'), 6.86 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-5'), 5.95 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 5.94 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.39 (1H, dd, $J=12.4, 3.2$ Hz, H-2), 3.13 (1H, dd, $J=17.2, 12.4$ Hz, H-3a), 2.71 (1H, dd, $J=17.2, 12.4$ Hz, H-3e); ¹³C NMR (100 MHz, acetone-d₆, TMS) δ_C 79.2 (C-2), 42.9 (C-3), 196.5 (C-4), 164.3 (C-5), 96.0 (C-6), 166.6 (C-7), 95.1 (C-8), 163.6 (C-9), 102.5 (C-10), 130.9 (C-1'), 113.9 (C-2'), 145.2 (C-3'), 145.6 (C-4'), 115.3 d (C-5'), 118.5 d (C-6')。其波谱数据与文献报道化合物^[8]基本一致,故鉴定化合物 5 为 3',4',5,7-四羟基双氢黄酮。

2.6 化合物 6 黄色粉末,分子式 C₁₅H₁₀O₅; FAB-MS m/z : 271 [M]⁺; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, TMS) δ_H 12.94 (s, 5-OH), 10.82 (brs, 7-OH), 10.34 (brs, 4'-OH), 7.90 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.75 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-8), 6.16 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-6); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, TMS) δ_C 164.3 (C-2), 103.4 (C-3), 182.4 (C-4), 161.8 (C-5), 99.4 (C-6), 164.8 (C-7), 94.6 (C-8), 157.9 (C-9), 104.3 (C-10), 121.8 (C-1'), 129.1 (C-2'), 116.6 (C-3'), 162.1 (C-4'), 116.6 (C-5'), 129.1 (C-6')。其波谱数据与文献报道化合物^[9]基本一致,故鉴定化合物 6 为 5,7,4'-三羟基黄酮,即黄芹素。

2.7 化合物 7 白色粉末,分子式 C₂₉H₅₀O₂; FAB-MS m/z : 430 [M]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ_H 3.60 (1H, m, H-3), 5.58 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-6), 3.82 (1H, d, $J=4.4$ Hz, H-7), 0.62 (3H, s, H-18), 1.00 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-21), 0.85 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-26), 0.83 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-27), 0.84 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-29); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ_C 36.0 (C-1), 31.4 (C-2), 71.4 (C-3), 42.0 (C-4), 143.9 (C-5), 123.9 (C-6), 65.4 (C-7), 37.5 (C-8), 42.3 (C-9), 37.4 (C-10), 20.7 (C-11), 39.2 (C-12), 42.1 (C-13), 49.4 (C-14), 25.9 (C-15), 28.3 (C-16), 55.7 (C-17), 11.6 (C-18), 18.3 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。其波谱数据与文献报道化合物^[10]基本一致,故鉴定化合物 7 为 7α-hydroxysitosterol。

2.8 化合物 8 白色粉末,分子式: C₂₉H₄₈O₂; FAB-MS m/z : 428 [M]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) δ_H 3.70 (1H, m, H-3), 5.71 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-6), 0.70 (3H, s, H-18), 1.00 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-21), 0.86 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-26), 0.83 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-27), 0.85 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-29); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, TMS) δ_C 36.6 (C-1), 31.2 (C-2), 70.5 (C-3), 41.0 (C-4), 169.4 (C-5), 126.9 (C-6), 204.4 (C-7), 45.5 (C-8), 50.4 (C-9), 37.5 (C-10), 21.7 (C-11), 39.2 (C-12), 42.2 (C-13), 49.4 (C-14), 25.9 (C-15), 28.5 (C-16), 55.7 (C-17), 11.6 (C-18), 18.4 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.2 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 12.0 (C-29)。其波谱数据与文献报道化合物^[10]基本一致,故鉴定化合物 8 为 7-oxositosterol。

3 结论

该研究从镰形棘豆 95% 乙醇提取物中分离得到 8 种化合物,分别鉴定为 β-谷甾醇(1)、柚皮素(2)、5,6-二羟基-2,7,3',4'-四甲氧基黄酮醇(4)、5,6-二羟基-2,7,4'-三甲氧基黄酮醇(4)、3',4',5,7-四羟基双氢黄酮(5)、黄芹素(6)、7α-hydroxysitosterol(7)、7-oxositosterol(8),其中化合物 2~8 为首次从该植物中分离得到。

参考文献

- [1] 罗尚达. 中华藏本草[M]. 北京:民族出版社,1997.
- [2] 郑尚珍, 确生, 许先芳, 等. GC-MS 联用测定镰形棘豆石油醚浸提物的

了山奈不同极性部位的提取物后,其货架寿命都较空白油样有所提高。在同一试验条件下,山奈不同极性部位提取物中,EAK使油脂的货架寿命影响作用最强。EAK使猪油的货架寿命延长至314 d,相对于空白油样延长了75%,比BHT对猪油货架寿命的影响作用还强。EAK使菜籽油的货架寿命由空白油样的109 d延长至205 d,延长了47%。这说明山奈不同极性部位提取物对油脂的抗氧化作用均能持续较长时间,其中EAK对油脂抗氧化作用的持续时间最长,并且对猪油抗氧化活性较菜籽油的更明显。

表4 不同溶剂提取物对食用油脂货架寿命的影响

Table 4 Influence of extracts by different solvent on shelf-life of edible oil

提取物 Extracts	猪油的货架期//d Lard shelf-life		菜籽油的货架期//d Colza oil shelf-life	
	70 °C	20 °C	70 °C	20 °C
空白油样 Blank oil sample	5.6	179	3.4	109
0.04 % PEK	6.9	221	4.1	131
0.04 % BK	8.2	262	5.2	166
0.04 % EAK	9.8	314	6.4	205
0.02 % BHT	9.4	301	6.9	221

3 结论与讨论

(1)山奈提取物的PEK、EAK和BK 3个不同极性部位提取物均具有抗氧化活性,均能使油脂的货架寿命得到明显延长,其抗氧化能力次序为:EAK > BK > PEK。当油脂中添加0.04% EAK时,其抗氧化作用与0.02% BHT相近。山奈中含有肉桂酸、对甲氧基肉桂酸乙酯等酚类化合物和山奈酚、山奈素等黄酮类化合物^[6]。这些具有抗氧化活性的成分在不同极性溶剂中的分布不同,因而不同的极性部位呈现的抗氧化性能不同。至于山奈中具有较强抗氧化活性能力的是何种化学成分,还有待下一步进行活性跟踪分离、纯化和研究。

(2)山奈提取物对油脂过氧化物抑制效率,后期降低。这可能由于随着时间推移,一方面油脂氧化进入了终止期,油脂被深度氧化酸败,山奈提取物不再对其发挥抗氧化活性;另一方面,与山奈提取物自身稳定性有关,随着时间延长,抗氧化活性减弱。

(3)相对猪油和菜籽油而言,EAK对猪油的抗氧化活性更明显。这与猪油中饱和脂肪酸含量较高,而菜籽油中不饱和脂肪酸含量较高,前者性质稳定,后者较不稳定,在高温时易

氧化生成过氧化物有关。此外,由于猪油是新鲜炼制而成,通常含抗氧化剂少,对加入的抗氧化剂的抗氧化性能的测试干扰小。而市售的菜籽油一般已含一定浓度的抗氧化剂,对新添入的抗氧化剂作用难以充分发挥。

参考文献

- [1] 冯颖,孟宪军. 无梗五加果黄酮的提取及抗油脂氧化性能的研究[J]. 食品研究与开发,2006,27(3):35-36.
- [2] 天津轻工业学院,无锡轻工业学院. 食品生物化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2003:106-108.
- [3] 唐传核. 植物功能性食品[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [4] 钱信忠. 中国本草彩色图谱. 常用中药篇. 上卷[M]. 北京:人民卫生出版社,1996:25.
- [5] WONG K C, ONG K S, LOM C L. Composition of the Essential oil of *Rhizomes of Kaempferia galanga* L. [J]. Flav Frag J, 1992, 7: 263-266.
- [6] 中华人民共和国药典委员会. 中国药典(2005年版)一部[S]. 北京:化学工业出版社,2005:21.
- [7] RUIJA ANWATE C, KANJANAPOTHI D, AMORNLERDPISON D. Anti-gastric ulcer effect of *Kaempferia parviflora* [J]. J Ethnopharmacol, 2005, 102:120-122.
- [8] STEVENSON P C, VEITCH C N, SIMMONDS M S J. Polyoxygenated cyclohexane derivatives and other constituents from *Kaempferia rotunda* L [J]. Phytochemistry, 2007, 68:1579-1586.
- [9] 薛颖,村上明,小清水弘一. 沙姜中抗促癌有效成分的分离鉴定[J]. 中国中药杂志,2002,27(7):522.
- [10] 樊亚鸣,陈永亨,李丽敏等. GC/MS 法分析广东阳春沙姜精油的化学成分[J]. 食品科学,2005,26(6):196-198.
- [11] 钟立人,蒋家新,竺尚武. 食品科学与工艺原理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.
- [12] 全国粮油标准化技术委员会. GB/T 5538-2005 动植物油脂过氧化值测定[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [13] 汪东风. 高级食品化学[M]. 北京:化学工业出版社,2009:348-353.
- [14] 刘敏,谢晶. 苋菜品质分析及货架寿命的预测[J]. 食品工业科技,2008,29(4):247-249.
- [15] 高雪丽,高惠军,李建光,等. 桦褐孔菌多酚对食用油脂的抗氧化效应研究[J]. 食品工业科技,2008,29(1):135-137.
- [16] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB10146-2005 食用动物油脂卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [17] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T5009.37-2003. 食用油脂卫生标准的分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [18] 牛迎凤,邵媛,梅丽娟,等. RP-HPLC 测定烈香杜鹃叶总黄酮含量的研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(24):13-14.
- [19] 胡梁斌,赵旭娜,王淼淼,等. 绿豆汤中水溶性色素的抗氧化活性与抗癌活性研究[J]. 江西农业学报,2010,22(2):104-106.
- [20] 利毛才让,热增才旦. 藏药山奈中对甲氧基肉桂酸乙酯提取工艺研究[J]. 安徽农业科学,2008,36(33):239-240.
- [21] 丁红军,段玉峰,刘爱青,等. 中华稻蝗黄酮的提取及抗氧化活性研究[J]. 江西农业学报,2010,19(7):87-89.
- [22] 刘昌平. 金银花黄酮的抗氧化活性分析[J]. 安徽农业科学,2009,37(20):181-182,203.

(上接第14341页)

化学成分[J]. 西北师范大学学报,2003,39(2):51-53.

- [3] 霍星华,赵宝玉,王建军,等. 镰形棘豆化学成分预试及生物碱成分薄层色谱分析[J]. 西北农业学报,2008,17(2):24-26.
- [4] 曾途,刘成基,孟宝华. 黄毛豆腐菜茎皮乙酸乙酯部分的化学成分研究[J]. 中草药,1990,21(5):8.
- [5] HILDEBERT W, VEDANTHA M C, JOHANN S. ¹³C NMR spektrum natürlich vorkommender flavonoide [J]. Tetrahedron Letters, 1976, 21: 1799.
- [6] WOLLENWEBER E, DCRR M, FRITZ H, et al. Exudate flavonoids in several Asteroideae and Cichorioideae (Asteraceae) [J]. Z Naturforsch, 1997,

52:137-143.

- [7] WILLIAMS C A, HARBORNE J B, GREENHAM J. Seographical variation in the surface flavonoids of *Pulicaria dysenterica* [J]. Biochem System Ecol, 2000, 28:679-687.
- [8] MARKHAM K R, TEMAI B. ¹³C NMR of flavonoids-II. Flavonoids other than flavone and flavonol aglycones [J]. Tetrahedron, 1976, 32:2607-2612.
- [9] WAGNER H, CHAD V M. ¹³C NMR spektrum natürlich vorkommender flavonoide [J]. Tetrahedron Letter, 1976, 21:1799-1802.
- [10] GRECA M D, MONACO P, PREVITERA L. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. J Nat Prod, 1990, 535(6):1430-1435.