

刘忠艳,赵宝玉,王建军,等. 茎直黄芪化学成分分离与结构鉴定[J]. 江苏农业科学,2016,44(10):360-362.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.10.105

茎直黄芪化学成分分离与结构鉴定

刘忠艳¹, 赵宝玉², 王建军³, 朱洪云¹

(1. 西藏农牧学院, 西藏林芝 860000; 2. 西北农林科技大学动物医学院, 陕西杨凌 712100; 3. 陕西省西安市公安局, 陕西西安 710000)

摘要:采用 D101 大孔树脂、聚酰胺和硅胶柱层析等色谱技术分别对西藏有毒植物茎直黄芪石油醚部位、正丁醇部位和水部位化学成分进行分离纯化, 并利用理化常数和波谱等数据进行化学结构鉴定。结果从茎直黄芪中共分离得到 9 个化合物, 经结构鉴定分别为 β -谷甾醇(1)、胡萝卜苷(2)、氧化氮苦马豆素(3)、1-羟基吡里西啶(4)、斑莩素(5)、山奈酚-4'-甲基醚(6)、鼠李柠檬素-3-氧- β -D-半乳糖苷(7)、角鲨烯(8)和苦马豆素(9), 除化合物 9 外, 其他化合物均首次从茎直黄芪中分离得到。

关键词:茎直黄芪; 化学成分; 苦马豆素; 吡里西啶生物碱; 角鲨烯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)10-0360-03

茎直黄芪(*Astragalus strictus* Grah. ex Benth)藏语称通查、通扎, 属疯草类豆科黄芪属有毒植物, 主要分布于西藏东部及南部、云南西北部(德钦)等地, 是我国西部草地疯草主要优势种之一^[1-2]。疯草(locoweed)是指含有苦马豆素, 能引起动物慢性中毒, 并出现典型神经学症状和病理学变化的一类豆科棘豆属和黄芪属有毒植物的总称, 因分布广泛, 成为我国乃至世界范围内危害最为严重的毒草^[3]。近年来, 疯草的综合防控措施研究较多, 但主要集中于疯草脱毒利用方面, 而疯草化学成分表明, 疯草中含有多类吡里西啶生物碱, 除此之外还含有其他类别生物碱、酚类、黄酮及苷类、甾体、三萜类物质等多种活性成分, 具备天然产物开发潜力。植物源天然产物尤其是植物源药物是天然产物资源研究的重要组成部分, 60% 以上的药物直接或间接来源于天然产物, 除人工化学合成外, 植物次生代谢产物是人类药物的重要来源, 从高等植物的次生代谢物中开发新药已成为当今世界性的课题^[4]。

收稿日期: 2015-10-25

基金项目: 西藏自治区自然科学基金(编号: 2015ZR-13-31); 西藏自治区教育厅重点实验室建设项目。

作者简介: 刘忠艳(1982—), 男, 四川邻水人, 硕士, 讲师, 主要从事有毒植物化学成分分析研究。E-mail: yjkdqh@163.com。

通信作者: 朱洪云, 硕士, 教授, 主要从事疾病诊疗研究。E-mail: xizangzhy2004@sina.com。

pure natural phenolic compounds[J]. Food Chemistry, 2011, 129: 1228-1231.

[13] 周丽凤. 油脂氧化与抗氧化技术[J]. 粮食与食品工业, 2008, 15(5): 24-26.

[14] Yurt B, Celik I. Hepatoprotective effect and antioxidant role of sun, sulphited - dried apricot (*Prunus armeniaca* L.) and its kernel against ethanol - induced oxidative stress in rats[J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49: 508-513.

[15] 李恩霞, 徐娜, 李福伟, 等. 南极磷虾油脂中脂肪酸的组成分析[J]. 山东科学, 2012, 25(5): 88-91.

[16] 郭休玉, 何兰, 曹俊, 等. 南极磷虾油提取方法比较及主要

目前, 对疯草类植物进行化学成分提取分离未见报道, 因此本研究以分布广泛的茎直黄芪为材料, 通过柱色谱对茎直黄芪化学成分提取分离并进行鉴定, 为茎直黄芪资源的药理活性研究与开发, 以及家畜疯草中毒病防治的深入研究提供一些理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 植物材料 茎直黄芪地上部分, 于 2005 年 8 月采自西藏拉萨, 阴干、粉碎备用。具体植株由西北农林科技大学生命科学学院张跃进研究员鉴定。

1.1.2 主要试剂 主要试剂为 D101 大孔树脂(天津市海光化工有限公司)、柱层析用聚酰胺 30~60 目[中国医药(集团)上海化学试剂公司]、薄层层析用硅胶 GF₂₅₄、柱层析用硅胶 100~200 目(青岛海洋化工有限公司)。其他试剂均为国产分析纯。

1.1.3 主要仪器 主要仪器有 RE-52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)、X-6 显微熔点测定仪(温度未校正, 北京泰克仪器有限公司)、ZF-2 型三用紫外仪(上海安亭电子仪器厂)、NICOLET AVATAR 360FT-IR 分光光度计(美国 Nicolet 公司)、Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 质谱仪(美国 Agilent 公司)、BRU KER-500F T-NMR 光谱仪(以四甲基硅烷为内标, 德国 Bruker 公司)。

营养成分分析[J]. 水产科技情报, 2013, 40(5): 254-257.

[17] 王兰, 岳荣岩, 卢杰, 等. 太平洋磷虾脂肪胺的气相色谱-质谱法分析[J]. 现代食品科技, 2012, 18(10): 1407-1410.

[18] Skall N N, Debnath D, Jacobsen C. Oxidative stability of fish oil enriched drinking yoghurt[J]. International Dairy Journal, 2007, 17: 1478-1485.

[19] Yi J, Andersen M L, Skibsted L H. Interactions between tocopherols, tocotrienols and carotenoids during autoxidation of mixed palm olein and fish oil[J]. Food Chemistry, 2011, 127: 1792-1797.

[20] 李赤翎, 俞建, 刘仲华. 抗氧化剂对瓜蒌子油抗氧化性能的影响研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(7): 98-100.

1.2 化学成分提取与分离

1.2.1 化学成分提取 10 kg 茎直黄芪同时采用乙醇冷浸和热回流法分别提取、回收得到茎直黄芪总浸膏 888.5 g, 取 439.5 g 于 2 倍体积蒸馏水中制成悬浮液, 用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯和正丁醇分段萃取, 回收得到各极性段萃取部位。

1.2.2 化学成分分离 石油醚萃取部位(46 g)经石油醚-丙酮硅胶柱层析梯度洗脱, 薄层色谱(thin layer chromatography, 简称 TLC)检测合并得到片段 1~12(简称 Fr1~Fr12, 以下类推), Fr2 经硅胶柱层析, $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{三氯甲烷}}=10:1$ 洗脱, 重结晶得到无色针晶状化合物 1(7 mg)。Fr5~Fr7 经丙酮溶解、沉淀, 得到白色粉末状化合物 2(13 mg)。

将茎直黄芪正丁醇萃取部位(50 g)溶解于水中, 上样于 D101 大孔树脂, 蒸馏水-乙醇梯度洗脱, TLC 检测合并后得到 Fr1~Fr5。Fr1(4 g)经制备性薄层色谱, $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{乙醇}}:V_{\text{氨水}}:V_{\text{水}}=4:16:1:1$ 二次展开后刮板, 重结晶得到化合物 3(12 mg)。Fr1(8 g)经三氯甲烷-甲醇-氨水柱层析梯度洗脱, 得到化合物 4(17 mg)、化合物 5(8 mg)。Fr3(7 g)采用聚酰胺柱, 乙醇-水梯度洗脱, 得到化合物 6(23 mg)、化合物 7(18 mg)。

茎直黄芪水部位(43 g)经硅胶柱层析, 乙酸乙酯-工业酒精-浓氨水梯度洗脱, TLC 检测合并得到 Fr1~Fr15。Fr6 经 $V_{\text{三氯甲烷}}:V_{\text{甲醇}}:V_{\text{氨水}}=6:1:0.5$ 硅胶柱层析梯度洗脱, 重结晶后得到化合物 8(26 mg)。Fr8 经碱性三氯甲烷处理, 减压升华得到化合物 9(33 mg)。

1.2.3 化合物结构鉴定 借助于紫外-可见光谱(UV)、红外光谱(IR)、质谱(MS)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)、核磁共振 ^1H 谱(^1H -NMR)、核磁共振 ^{13}C 谱(^{13}C -NMR)、二维核磁共振(2D-NMR)等化合物结构鉴定技术, 对分离得到的化合物 1 至 9 的结构进行鉴定。

2 化学成分结构鉴定

化合物 1 为无色针晶状(无水乙醇), 熔点 136.3~138.1℃。Liebermann-Burchard 反应、 α -萘酚反应均呈阳性。电子轰击质谱(EI-MS)显示其 $[M]^+m/z=414.4$ 。红外光谱(固体溴化钾压片法) $[IR(KBr)]:3423, 2935, 2872, 2855, 1467, 1382, 1061, 1053\text{ cm}^{-1}$, 表示其含有羟基(3423 cm^{-1})和醚键($1061, 1053\text{ cm}^{-1}$)。 ^{13}C -NMR(200 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm}):140.69(\text{s}, \text{C}-5), 121.71(\text{d}, \text{C}-6), 71.82(\text{d}, \text{C}-3), 56.66(\text{d}, \text{C}-14), 55.80(\text{t}, \text{C}-17), 49.98(\text{d}, \text{C}-9), 45.76(\text{t}, \text{C}-4), 42.30(\text{s}, \text{C}-13), 39.73(\text{t}, \text{C}-12), 37.22(\text{t}, \text{C}-1), 36.53(\text{s}, \text{C}-10), 36.12(\text{d}, \text{C}-20), 33.90(\text{s}, \text{C}-7), 31.89(\text{d}, \text{C}-8), 31.86(\text{t}, \text{C}-22), 31.63(\text{t}, \text{C}-2), 29.69(\text{t}, \text{C}-24), 29.07(\text{d}, \text{C}-25), 28.23(\text{d}, \text{C}-16), 25.97(\text{t}, \text{C}-28), 24.28(\text{t}, \text{C}-15), 23.01(\text{t}, \text{C}-27), 21.05(\text{t}, \text{C}-11), 19.82(\text{q}, \text{C}-26), 19.39(\text{q}, \text{C}-19), 18.99(\text{q}, \text{C}-27), 18.75(\text{q}, \text{C}-21), 11.96(\text{q}, \text{C}-29), 11.84(\text{q}, \text{C}-18)$ 。以上数据与文献[5-6]基本一致。结合化合物 1 的理化数据, 确定该化合物为 β -谷甾醇(β -sitosterol), 分子式: $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ 。

化合物 2 为白色粉末(三氯甲烷), 熔点 280.5~

281.7℃。IR(KBr) $\gamma_{\text{max}}:3400, 2970, 2850, 1460, 1370, 1070, 1020\text{ cm}^{-1}$ 。EI-MS $m/z:576(M^+), 396, 329, 307, 275, 255, 213, 161$ 。EI-MS 显示 $[M]^+m/z$ 为 576。 ^{13}C -NMR($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) $\delta(\text{ppm}):140.97(\text{C}-5), 121.93(\text{C}-6), 102.58(\text{C}-1), 78.62(\text{C}-3), 78.70(\text{C}-3'), 78.20(\text{C}-5'), 75.40(\text{C}-2'), 71.65(\text{C}-4'), 62.90(\text{C}-6'), 56.82(\text{C}-14), 56.23(\text{C}-17), 50.33(\text{C}-9), 46.02(\text{C}-24), 42.47(\text{C}-13), 39.93(\text{C}4), 39.33(\text{C}-12), 37.47(\text{C}-1), 36.92(\text{C}-10), 36.40(\text{C}-20), 34.19(\text{C}-22), 32.18(\text{C}-8), 32.04(\text{C}-7), 30.26(\text{C}-2), 29.44(\text{C}-25), 28.55(\text{C}-16), 26.34(\text{C}-23), 24.51(\text{C}-15), 23.37(\text{C}-28), 21.28(\text{C}-11), 20.00(\text{C}-27), 19.42(\text{C}-19), 19.21(\text{C}-26), 19.01(\text{C}-21), 12.17(\text{C}-29), 11.98(\text{C}-18)$ 。其光谱数据与文献[6]报道的基本一致。结合化合物 2 理化数据, 确定该化合物为胡萝卜苷(daucosterol), 分子式: $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6$ 。

化合物 3 为淡黄色菱形结晶(丙酮), 极易吸潮。 $V_{\text{三氯甲烷}}:V_{\text{甲醇}}:V_{\text{氨水}}:V_{\text{水}}=70:26:2:2$ 展开, $\text{H}_2\text{O}_2/10\%$ 醋酐乙醇/Ehrlich's 试剂显色, R_f 值为 0.12(红色)。IR $_{\text{max}}$ (KBr, cm^{-1}):3438(—OH), 2918(C—H), 2850(Bohlman 带)。化合物 3 的红外光谱图存在羟基、Bohlman 带, 同时与苦马豆素标准品显色特性相同, 分析其为苦马豆素类似物; 根据 Molyneux 等提供的疯草中氧化氮苦马豆素标准品 R_f 值(0.12), 结合 Molyneux 等报道的氧化氮苦马豆素的理化特性及其光谱数据^[7], 确定化合物 3 为氧化氮苦马豆素(swainsonine N-oxide), 分子式: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_4$ 。

化合物 4 为无色油状液体(甲醇)。EI-MS 质核比(m/z):141(M^+), 122, 97(100%), 82, 69, 55, 41, 28。IR $_{\text{max}}$ (KBr, cm^{-1}):2800(Bohlmann 带)。 ^1H -NMR(400 MHz, D_2O) $\delta(\text{ppm}):6.00(\text{m}, 1\text{H}), 3.47(\text{s}, 1\text{H}), 3.00(\text{m}, 2\text{H}), 1.77(\text{m}, 10\text{H})$ 。通过质谱图分析发现, 分子离子峰(M^+)为 141, 即分子量与斑莩素相差 16(结构相差 1 个—OH), 且主要碎片离子相同。结合 ^1H -NMR 以及文献[8]确定化合物 4 是 1-羟基吡啶里西啶(1-hydroxyindolizidine), 分子式: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ 。

化合物 5 为无色油状液体(甲醇)。IR $_{\text{max}}$ (KBr, cm^{-1}):3420(—OH), 2942(Bohlman 带)。EI-MS $m/z:157(M^+), 140, 123, 97(100\%), 81, 61, 43, 27$ 。 ^1H -NMR(400 MHz, D_2O) $\delta(\text{ppm}):4.06(1\text{H}, \text{dd}, \text{H}-2), 3.62(1\text{H}, \text{d}, \text{H}-1), 2.90(1\text{H}, \text{dd}, \text{H}-5\beta), 2.84(1\text{H}, \text{d}, \text{H}-3\beta), 2.64(1\text{H}, \text{d}, \text{H}-3\alpha), 2.03(1\text{H}, \text{dd}, \text{H}-5\alpha), 1.98(1\text{H}, \text{dd}, \text{H}-8\alpha), 1.22\sim1.90(6\text{H}, \text{m})$; ^{13}C -NMR(100 MHz, D_2O) $\delta(\text{ppm}):84.6(\text{C}-2), 79.2(\text{C}-1), 71.4(\text{C}-8\alpha), 62.2(\text{C}-3), 54.3(\text{C}-5), 29.4(\text{C}-6), 25.8(\text{C}-8), 24.8(\text{C}-7)$ 。经过对以上谱图数据的综合分析, 结合文献[9-10]确定化合物 5 是斑莩素(lentiginosine, 1S, 2S, 8 α S-1, 2-dihydroxyindolizidine), 分子式: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$ 。

化合物 6 为黄色针状结晶(三氯甲烷-丙酮)。熔点 222~223℃。UV λ_{max} (EtOH):267, 365 nm。ESI-MS:301 $[M+H]^+$, 273。 ^1H -NMR(400 MHz, DMSO) $\delta(\text{ppm}):12.47(1\text{H}, \text{d}, 5\text{-OH}), 10.18(1\text{H}, \text{s}, 7\text{-OH}), 9.55(1\text{H}, \text{s}, 3\text{-OH}), 8.08(2\text{H}, \text{d}, \text{耦合常数 } J \text{ 值}=4.37, \text{H}-2', 6'), 6.93(2\text{H}, \text{d},$

$J=4.37, H-3', 5'), 6.74(1H, d, H-8), 6.34(1H, d, H-6), 3.85(3H, s, OCH_3)$ 。以上数据与文献[11-12]报道的3,5,7-三羟基-4'-甲氧基黄酮醇谱图数据一致,故化合物6确定为3,5,7-三羟基-4'-甲氧基黄酮醇,即山奈酚-4'-甲基醚(kaempferol-4-methylether),分子式: $C_{16}H_{12}O_6$ 。

化合物7为黄色片状结晶(甲醇)。熔点 $255 \sim 256\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。UV $\lambda_{\max}(\text{EtOH})$:266,349.5 nm。EI-MS m/z :300,271,257,167,150,136,121,105。 $^1\text{H-NMR}(400\text{ MHz, DMSO})\delta(\text{ppm})$:苷元部分8.08(2H, d, $H-2', 6'$),6.85(2H, d, $H-3', 5'$),6.73(1H, d, $H-8$),6.36(1H, d, $H-6$),3.65(3H, s, OCH_3),糖上氢信号5.42(1H, d, $H-1''$),5.22~4.49(4H, d, $H-2'', 3'', 4'', 5''$),3.64(2H, dd, $H-6''$)。 $H-2''$ 与 $H-5''$ 竖键偶合, H'' 为二重峰,故为 β -糖苷。 $^{13}\text{C DMPT}(100\text{ MHz, DMSO})\delta(\text{ppm})$:苷元部分156.4(C, C-2),133.4(C, C-3),177.8(C=O, C-4),160.2(C, C-5),98.0(C, C-6),165.2(C, C-7),92.4(C, C-8),161.0(C, C-9),105.0(C, C-10),120.9(C, C-1'),131.2(CH, C-2', 6'),115.2(CH, C-3', 5'),156.8(C, C-4'),56.2(OCH_3),糖上碳信号101.6(CH, C-1''),73.2(CH, C-2''),75.9(CH, C-3''),68.0(CH, C-4''),71.3(CH, C-5''),60.3(CH_2 , C-6'')。将化合物7水解得到的6碳糖经与标准品对照确定为D-半乳糖。经过对以上谱图数据和试验现象的综合分析,结合文献[13-14]确定化合物7为鼠李柠檬素-3-氧- β -D-半乳糖苷(rhamnocitrin-3-O- β -D-galactoside),分子式: $C_{22}H_{22}O_{11}$ 。

化合物8为淡黄色澄清油状液体。EI-MS m/z :410(M^+),137,121,95,82,69(100%),55,41。 $^1\text{H-NMR}$:5.11~5.18(m, 6H),1.89~2.13(m, 20H),1.71(s, 6H),1.63(s, 18H)。结合 $^1\text{H-NMR}$ 数据^[15],确定化合物8为2,6,10,15,19,23-六甲基-2,6,10,14,18,22-二十四碳六烯,俗称角鲨烯(squalene),分子式: $C_{30}H_{50}$ 。

化合物9为白色针状结晶。熔点 $144 \sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 $V_{\text{三氯甲烷}}:V_{\text{甲醇}}:V_{\text{氨水}}:V_{\text{水}}=70:26:2:2$ 展开, $H_2O_2/10\%$ 醋酸乙醇/Ehrlich's试剂显色, R_f 值为0.47(紫红色)。 $IR_{\max}(\text{KBr, cm}^{-1})$:3 423(—OH),2 943,2 891(C—H),2 828(Bohlman带),1 072。EI-MS m/z :173(M^+),155,138,116,115,96(100%),84,72,43。经TLC苦马豆素标准品对照,结合文献[16-17]光谱数据确定化合物9是苦马豆素($1\alpha, 2\alpha, 8\beta, 8\alpha\beta$ -trihydroxyindolizidine),分子式: $C_8H_{15}NO_3$ 。

3 讨论

从茎直黄芪中分离得到9种化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇、胡萝卜苷、氧化氮苦马豆素、1-羟基吡啶里西啶、斑莰素、山奈酚-4'-甲基醚、鼠李柠檬素-3-氧- β -D-半乳糖苷、角鲨烯和苦马豆素,除苦马豆素外,其他化合物均首次从茎直黄芪中分离得到。 β -谷甾醇具有降低血清胆固醇含量、消炎解热、抗氧化、抗肿瘤等药理作用,而角鲨烯具有携氧、抗癌、抗氧化、降低血清胆固醇含量等功能,均为活性药物筛选的热点^[18-19]。氧化氮苦马豆素、1-羟基吡啶里西啶、斑莰素和苦马豆素属吡啶里西啶类生物碱,是疯草类有毒植物的主要成分,具有多样的生物活性如抗癌、抗病毒、免疫调节等功能。长期以来国内学者仅从疯草中分离得到苦马豆素,

其他类似物难以分离,本研究通过制备色谱、D101大孔树脂等方法进行分离,为今后疯草类植物的开发利用提供了一定的借鉴。

参考文献:

- [1]赵宝玉,曹光荣,段得贤,等.西藏茎直黄芪对山羊的毒性研究[J].畜牧兽医学报,1992,23(3):276-280.
- [2]周启武,赵宝玉,路浩,等.中国西部天然草地疯草生态及动物疯草中毒研究与防控现状[J].中国农业科学,2013,46(6):1280-1296.
- [3]Cook D, Ralphs M H, Welch K D, et al. Locoweed poisoning in livestock[J]. Rangelands, 2009, 31(1):16-21.
- [4]Newman D J, Cragg G M. Natural products as sources of new drugs over the 30 years from 1981 to 2010[J]. Journal Natural Products, 2012, 75(3):311-335.
- [5]罗娅君,肖新峰,王照丽.大叶金花草化学成分的研究[J].化学研究与应用,2009,21(1):97-99.
- [6]冀紫阳,杨彦霞,庄方方,等.香蜂花叶化学成分研究[J].中药材,2015,38(3):510-513.
- [7]Molyneux R J, James L F. Loco intoxication: Indolizidine alkaloids of spotted locoweed (*Astragalus lentiginosus*) [J]. Science, 1982, 216(6):190-191.
- [8]Green D L C, Kiddie J J, Thompson C M. Stereochemistry of remote dianion addition to imines. Application to the synthesis of (1S,8aS)-1-hydroxyindolizidine[J]. Tetrahedron, 1995, 51(10):2865-2874.
- [9]Alam M A, Vankar Y D. Total synthesis of (+)-lentiginosine from d-glucose[J]. Tetrahedron Letters, 2008, 49(38):5534-5536.
- [10]Chaudhari V D, Kumar K S A, Dharale D D, et al. Synthesis of (-)-lentiginosine, its 8a-epimer and dihydroxylated pyrrolizidine alkaloid from D-glucose[J]. Tetrahedron, 2006, 62(18):4349-4354.
- [11]卜宪章,肖贵武,张敏,等.高良姜化学成分研究[J].中药材,2000,23(2):84-87.
- [12]刘志平,崔建国,刘红星,等.蒲葵叶化学成分研究[J].广西植物,2007,27(1):140-142.
- [13]李平,俞惟乐,路英华,等.黄花棘豆种子中化学成分的研究[J].化学学报,1991,49(12):1510-1513.
- [14]罗建光,孔令义.巴西甘薯叶黄酮类成分的研究[J].中国中药杂志,2005,30(7):516-518.
- [15]唐孝荣,王玲.瑞香狼毒中2,6,10,15,19,23-六甲基-2,6,10,14,18,22-二十四碳六烯的分离鉴定及其生物活性研究[J].西华大学学报:自然科学版,2012,31(2):77-80.
- [16]Lindsay K B, Pyne S G. Asymmetric synthesis of (-)-swainsonine, (+)-1,2-di-epi-swainsonine, and (+)-1,2,8-tri-epi-swainsonine[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2002, 67(22):7774-7780.
- [17]Buschmann N, Ruckert A, Blechert S. A new approach to (-)-swainsonine by ruthenium-catalyzed ring rearrangement[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2002, 67(12):4325-4329.
- [18]李庆勇,姜春菲,张黎,等. β -谷甾醇、豆甾醇诱导人肝癌细胞SMMC-7721凋亡[J].时珍国医国药,2012,23(5):1173-1175.
- [19]刘纯友,马美湖,靳国锋,等.角鲨烯及其生物活性研究进展[J].中国食品学报,2015,15(5):147-156.