

1985 年 8 月

青洋参 (*Cynanchum otophyllum* Schneid.) 中 抗癫痫成分

——青洋参甙甲和乙的结构

木全章 陆健荣 周茜兰

(中国科学院昆明植物研究所)

摘 要

从青洋参根中分得两种新的 C_{21} 甙类成分, 命名为青洋参甙甲和青洋参甙乙 (otophylloside A and B)。根据紫外、红外、核磁共振、质谱、化学反应以及 X 光衍射分析等证明青洋参甙甲和乙的结构分别为 (IV) 和 (V) 式。经药理实验表明两种成分都有抗癫痫作用, 对大白鼠慢性癫痫模型——听源性发作有较强的对抗作用, $ED_{50} = 10.20\text{mg/kg}$ 。

前我们对萝藦科白前属植物青洋参 (*Cynanchum otophyllum* Schneid.) 的化学成分、药理作用、对癫痫的临床疗效及引种栽培等已有过研究。且人工栽培成功推广于云南民间。动物实验结果表明青洋参粗甙具有抗惊厥作用并对癫痫有一定的治疗效果^[1,2]。进一步经临床观察总有效率为 80%^[3]。

前已报道^[4,5]该植物中的三种 C_{21} ——甙体甙元, 告达亭 (I)、青洋参甙元 (II) 和罗素他命 (III)。本文叙述其中的活性成分青洋参甙甲 (IV) 和乙 (V) 的分离和结构。经药理追踪试验结果

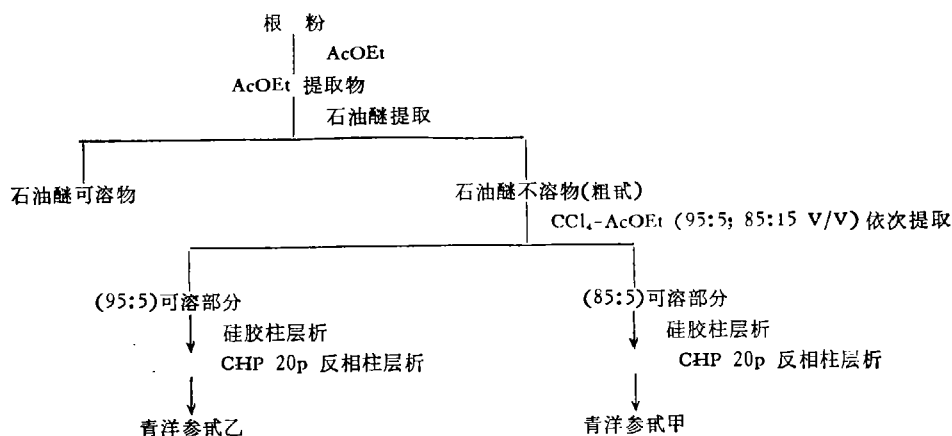


图 1 青洋参甙甲和乙的分离流程

本文 1984 年 5 月 25 日收到, 1984 年 10 月 13 日收到修改稿。

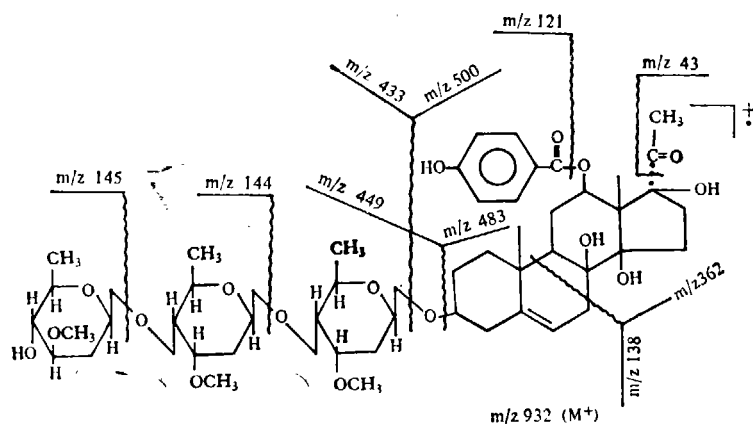


图 2

表 1 化合物 IV, V 和牛皮消甙 C₂(VI)的¹³C-NMR 化学位移

	甾元部分					糖部分		
	IV	V	IIa	I		IV	V	VI
C-1	38.99	38.94	38.54	38.98		磁 麻 糖		
2	27.73	29.89	26.97	30.95	C-1	96.45	96.34	96.3
3	77.75	79.70	73.47	70.80	2	37.41	37.21	37.2
4	38.99	39.25	37.95	42.09	3	77.75	77.78	77.7
5	139.37	139.38	139.25	140.71	4	83.14	83.11	83.3
6	119.08	119.11	118.85	118.02	5	69.01	68.97	68.9
7	34.83	34.73	34.30	34.46	6	18.59	18.55	18.5
8	74.35	74.25	74.23	74.51	C-3-OMe	58.87	58.84	58.8
9	44.44	44.58	43.62	43.96		磁 麻 糖		
10	37.40	37.21	37.00	37.17	C-1	100.44	100.45	100.3
11	24.64	24.98	24.22	24.61	2	37.40	37.38	37.2
12	73.35	72.55	73.16	71.93	3	77.75	77.78	77.6
13	58.86	58.84	58.23	58.03	4	83.14	83.39	83.1
14	89.53	89.39	88.12	88.70	5	69.01	68.97	68.9
15	33.83	33.79	33.42	33.35	6	18.59	18.55	18.5
16	32.01	32.86	31.96	32.36	C-3-OMe	58.87	58.84	58.8
17	92.46	92.36	91.53	91.98		夹 竹 桃 糖		
18	10.78	10.62	9.61	10.07	C-1	102.14	102.10	102.0
19	18.41	18.55	18.41	18.77	2	37.23	37.21	37.0
20	208.50	209.27	209.55	209.66	3	81.38	81.35	81.3
21	29.79	27.47	27.50	27.49	4	76.22	76.18	76.1
C-1'	163.53	165.90	164.58	166.87	5	72.94	72.88	72.9
2'	127.50	114.19	127.53	113.27	6	18.18	18.16	18.6
3'	131.81	165.29	131.10	166.23	C-3-OMe	57.05	57.02	57.0
4'	121.74	38.46	121.71	38.39				
5'	151.07	20.86	154.56	21.10				
6'	122.49	20.86	121.71	21.10				
7'	131.81	16.45	131.10	16.87				

证实这两种成分具有抗惊厥作用,对大白鼠的听源性发作具有很强的对抗性, $ED_{50} = 10.20 \text{ mg/kg}$,故认为是青洋参的抗癫痫有效成分。其分离提纯如图 1 所示。

化合物 IV 的质谱显示其分子式为 $C_{49}H_{72}O_{17}$ (M^+m/z 932)。其紫外光谱与青洋参甙元 (II)^[5] 一致;红外光谱示有甲氧基 ($2925, 1440 \text{ cm}^{-1}$) 和缩醛 $C-O-O-O-$ ($1195, 1160, 1080, 1050 \text{ cm}^{-1}$)。核磁共振氢谱在 δ 3.39 (3H, s, OCH_3) 和 δ 3.45 (6H, s, $2 \times OCH_3$) 示有三个甲氧基;在 δ 1.25 (6H, d, $J = 6 \text{ Hz}$, $2CH_3$) 和 δ 1.33 (3H, d, $J = 6 \text{ Hz}$, CH_3) 示有三个甲基,其中每一个甲氧基和一个甲基可归属于每个去氧糖分子中的 C_3 和 C_6 位。IV 的质谱碎片峰系列中 m/z : 145 ($C_7H_{13}O_3$), 144 ($C_7H_{12}O_3$), 449 ($C_7H_{13}O_3 - C_7H_{12}O_3 - C_7H_{12}O_4$) 三个峰的出现支持了 IV 分子中有三个去氧糖基的推断, IV 的质谱裂解过程以图 2 所示。碳谱数据进一步证明存在三分子去氧糖基,化合物 IV 的糖部分的碳谱同 β -D-夹竹桃吡喃糖—(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-磁麻吡喃糖—(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-磁麻吡喃糖的碳谱^[6]几乎一致。而 IV 的甙元部分的碳谱除 C_3 侧键外,与青洋参甙元的碳谱^[5]完全相同,见表 1。

当 IV 用稀硫酸水解时检出磁麻糖、夹竹桃糖和青洋参甙元,后者用醋酐和吡啶乙酰化,得到青洋参甙元的二乙酰化物(II_a)。其 X 衍射的立体结构于图 3。相应的键长于表 2、键角于表 3。

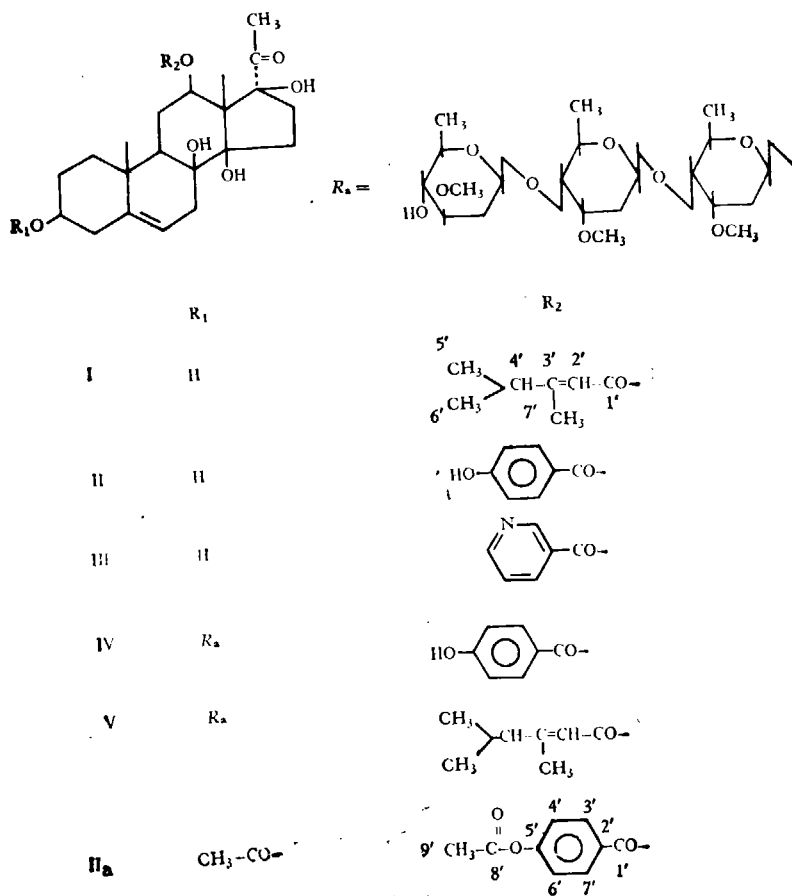


图 3

IV 的乙酰化物用稀盐酸水解, 水解产物同已知物用薄层层析和气相层析对照检查结果表明, 水解产物为青洋参甙元的单乙酰化物、磁麻糖和 4-O-乙酰基夹竹桃糖, 这指明夹竹桃糖是末端糖。

表 2 (键长单位 Å)

C1—C2	1.550(18)	C13—C17	1.554(18)	C31—C32	1.494(24)
C1—C10	1.584(18)	C13—C18	1.553(18)	O1—C31	1.818(21)
C2—C3	1.539(18)	C14—C15	1.547(18)	O2—C31	1.33(20)
C3—C4	1.566(19)	C15—C16	1.533(18)	O2—C3	1.456(15)
C4—C5	1.535(18)	C16—C17	1.553(19)	O3—C8	1.414(15)
C5—C6	1.331(18)	C17—C20	1.508(18)	O4—C14	1.449(15)
C6—C7	1.551(18)	C20—C21	1.541(21)	O5—C17	1.456(16)
C7—C8	1.575(17)	C22—C23	1.741(17)	O6—C20	1.207(14)
C8—C9	1.549(16)	C23—C24	1.391(21)	O7—C12	1.461(13)
C9—C10	1.551(16)	C23—C28	1.396(20)	O7—C22	1.325(16)
C9—C11	1.568(15)	C24—C25	1.396(19)	O8—C22	1.229(16)
C10—C19	1.537(19)	C25—C26	1.335(21)	O9—C26	1.386(16)
C11—C12	1.549(16)	C26—C27	1.412(21)	O9—C29	1.215(19)
C12—C13	1.553(17)	C27—C28	1.418(20)	O10—C29	1.215(19)
C13—C14	1.558(17)	C29—C30	1.477(19)		

表 3 (键角单位度)

C1—C2—C3	109.5(1.0)	C8—C14—C15	115.6(1.0)	C17—C20—O6	121.1(1.4)
C1—C10—C5	109.9(1.0)	C9—C8—C14	110.9(0.9)	C17—C13—C18	112.0(1.0)
C1—C10—C9	106.0(1.0)	C9—C8—C7	108.7(0.9)	C17—C20—C21	118.0(1.2)
C1—C10—C19	109.1(1.0)	C9—C10—C19	114.4(1.0)	C20—C17—O5	105.9(1.0)
C2—C1—C10	112.5(1.0)	C9—C11—C12	108.2(0.9)	C21—C20—O6	120.5(1.3)
C3—C3—O2	108.9(1.0)	C10—C9—C11	112.3(0.9)	C22—C23—C24	118.1(1.2)
C2—C3—C4	107.0(1.0)	C11—C12—O7	107.6(0.9)	C22—C23—C28	120.8(1.3)
C3—C4—C5	108.4(1.0)	C11—C12—C13	111.0(1.0)	C23—C24—C25	118.5(1.3)
C3—O2—C31	117.6(1.1)	C12—C13—C17	110.5(1.0)	C23—C22—O7	114.6(1.1)
C4—C3—O2	106.3(1.0)	C12—C13—C17	110.5(1.0)	C23—C22—O8	123.2(1.2)
C4—C5—C6	120.2(1.0)	C12—C13—C18	112.0(1.0)	C23—C28—C27	120.5(1.3)
C4—C5—C10	116.3(1.1)	C12—O7—C22	117.7(0.9)	C24—C23—C28	120.6(1.2)
C5—C6—C7	126.9(1.2)	C13—C12—O7	105.6(0.8)	C24—C25—C26	120.9(1.4)
C5—C10—C9	109.3(0.9)	C13—C14—O4	109.8(0.9)	C25—C26—O9	122.4(1.3)
C5—C10—C19	108.2(1.0)	C13—C17—C16	104.1(1.0)	C25—C26—C27	112.9(1.2)
C6—C5—C10	123.4(1.1)	C13—C14—C15	103.7(1.0)	C26—O9—C29	117.6(1.1)
C6—C7—C8	110.5(1.0)	C13—C17—O5	108.3(1.0)	C27—C26—O9	114.4(1.2)
C7—C8—O3	110.6(1.0)	C13—C17—C20	115.3(1.1)	C28—C27—C26	116.2(1.2)
C7—C22—O8	122.1(1.1)	C14—C13—C17	102.0(0.9)	C30—C29—O9	114.1(1.5)
C7—C8—C9	109.6(0.9)	C14—C13—C18	113.6(1.0)	C30—C29—O10	126.3(1.4)
C7—C8—C14	108.0(0.9)	C14—C15—C16	106.8(1.0)	C32—C31—O1	123.8(1.6)
C8—C9—C10	114.9(0.9)	C15—C14—O4	115.6(1.0)	C32—C31—C2	114.7(1.4)
C8—C9—C11	109.1(0.9)	C15—C16—C17	105.6(1.1)	O1—C31—O2	121.2(1.5)
C8—C14—O4	102.2(0.9)	C16—C17—O5	103.6(1.0)	O9—C29—O10	119.6(1.3)
C8—C14—C13	116.2(1.0)	C16—C17—C20	118.6(1.1)		

IV 与类似物 I 的相应碳谱谱进行比较,显示 IV 的 C_3 的化学位移 δ 77.75 ppm 较 I 的 C_3 的化学位移 δ 70.80 ppm 向低场移动 6.95 ppm,这说明 IV 的 C_3 - β OH 连接糖链。

根据以上的实验结果,我们推定青洋参甙甲的结构为青洋参元 3-O- β -D-夹竹桃吡喃糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-磁麻吡喃糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-磁麻吡喃糖甙 [otophyllin 3- β -D-oleandropyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-cymaropyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-cymaropyranoside] (IV)。

化合物 V 的碳谱同牛皮消甙 C_2 (cynanchoside C_2)^[6] 和 I 的碳谱作比较, V 的甙元部分的碳谱与 I 的碳谱一致,糖部分的碳谱与牛皮消甙 C_2 的糖部分的碳谱一致,见表 1。从碳谱、紫外、红外和质谱推定青洋参甙乙的结构为告达亨 3-O- β -D-夹竹桃吡喃糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-磁麻吡喃糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-磁麻吡喃糖甙 [caudatin 3-O- β -D-oleandropyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-cymaropyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-cymaropyranoside] (V)。

一、实验部分

1. 熔点(未校正) 在 Kofler 上测定。紫外光谱用 UV-450 型仪测定。红外光谱用 IR-450 型仪测定。质谱用 MS/GC 451 型测定。 ^1H -和 ^{13}C -谱用 WH-90 型仪测定,以四甲基硅烷 (TMS) 作内标, CDCl_3 作溶剂。气相色谱在岛津 GC-1B 中进行,所有样品都用 N-三甲基硅醚唑制成其三甲基硅醚 (TMS) 的衍生物, L-鼠李糖的 TMS 衍生物作内标,出现多重峰时,已知样品来定位。分析条件: 色谱柱系装 30% SE-30 的 Chromosorb 毛细管柱 (2mm $\times$ 1.75m), 柱温为 160 $^\circ\text{C}$; N_2 速为 20ml/min。柱层分离用 MCI gel (CHP 20P) (三菱化学公司)反相柱,柱层析用硅胶。薄层层析用 HPTLC-Fertigplatten (Rp-18F₂₅₄) (Merck), 展开剂: (A) $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$ (70:30V/V), (B) $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$ (80:20V/V); 硅胶 G 薄层层析展开剂: (C) $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}$ (95:5 V/V), (D) $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}-25\% \text{NH}_4\text{OH}$ (95:0.45:0.5V/V)。

2. 青洋参甙甲和乙的分离 粗甙 100g 用 $\text{CCl}_4-\text{AcOEt}$ (95:5; 85:5V/V) 依次提取,得 (95:5) 提取物 14g 和 (85:5) 提取物 28g 分别硅胶柱层析,前者用 $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}$ (99:1 V/V) 混合液洗脱,洗脱物含有 V; 后者用 $\text{CHCl}_3-\text{MeOH}$ (95:5 V/V) 混合液洗脱,洗脱物含有 IV。继而用 CHP 20P 反相柱层析,含有 IV 的柱用 (A) 溶剂洗脱,得甙甲 (IV) 0.5g; 含有 V 的用 (B) 溶剂洗脱,得甙乙 (V) 0.55 克。这两个化合物对 Keller-Kiliani 反应呈阳性,提示含有 2-去氧糖基。

3. 青洋参甙甲的鉴定 青洋参甙甲 (IV) 为无色粉状物,熔点 165—168 $^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} + 39.5$ ($C=2$, MeOH), 元素分析 $\text{C}_{49}\text{H}_{74}\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计算值值 (%): C, 61.89; H, 7.80。实测值 (%): C, 61.64; H, 8.44。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm ($\log \epsilon$): 203(4.55), 260.5(4.49), 300(3.46) $\cdot$ IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450(OH), 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1606, 1510 (芳环)。 ^1H -NMR (CDCl_3) δ : 1.12 (3H, S. $\text{C}_{19}-\text{CH}_3$), 1.25 (6H, d. $J=6\text{Hz}$ 2 $\times$ 糖 C_6-CH_3), 1.32 (3H, d. $J=6\text{Hz}$, 糖 C_6-CH_3), 1.53 (3H, S. $\text{C}_{18}-\text{CH}_3$), 2.10 (3H, S. $\text{C}_{21}-\text{CH}_3$), 3.39 (3H, S. 糖 C_3-OCH_3), 3.45 (6H, S. 2 $\times$ 糖 C_3-OCH_3), 4.27 (1H, m. $\text{C}_3-\alpha\text{H}$), 4.47 (3H, dd. $J=8$ 和 4Hz, 3 $\times$ 糖 C_4-H), 4.68 (1H, dd. $J=9$ 和 4 Hz, $\text{C}_{12}-\alpha\text{H}$), 4.89 (3H, br. t. $J=8\text{Hz}$, 3 $\times$ 糖 C_4-H), 5.36 (1H, br. C_5-H), 7.81 和 6.83 (4H, dd. $J=9\text{Hz}$, 1, 4-二取代苯环上 4 H)。

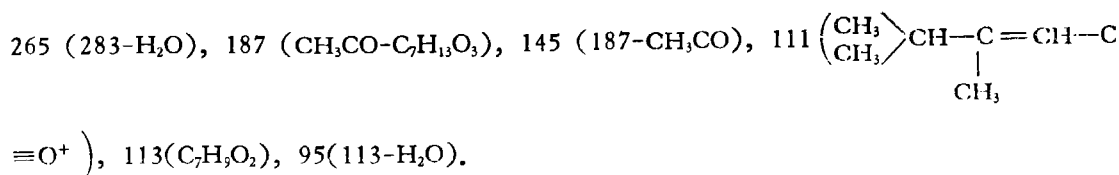
4. 青洋参甙甲(IV)的酸水解 取 5.4mg IV 溶于 10ml 甲醇, 加 5ml 0.05N 盐酸, 加热回流 1h. 冷却后通过 5g 弱碱性阴离子交换树脂 (Lonenastauscher III, E. Merck) 柱, 甲醇洗脱, 所得水解产物用薄层同已知样品对照, 检出青洋参甙元 (II) (R_f 0.19), 磁麻糖 (R_f 0.45) 和夹竹桃糖 (R_f 0.27), 进一步将水解产物制备成 TMS 的衍生物与标准糖的 TMS 衍生物气相层析对照确定只含 D-磁麻糖和 D-夹竹桃, 其相应出峰时间 (min): 0.43 (磁麻糖), 0.37 (夹竹桃糖).

IV 200mg 溶于 60ml 甲醇, 加 60ml 0.05N 的硫酸, 加热回流 1h, 减压回收甲醇, 残余水溶液用乙酸乙酯充分抽提, 乙酸乙酯抽提物经干燥后用醋酐-吡啶常法制备乙酰化衍生物, 粗乙酰化物经硅胶柱层析, 用 CHCl_3 -MeOH (99:1 V/V) 洗脱, 得青洋参甙元的二乙酰化物 (IIa) 100mg, 薄层显单一斑点, 用甲醇重结三次, 得方柱形结晶, 熔点 242°C , $[\alpha]_D^{20} + 21.4^\circ$ ($C = 4$, CHCl_3), 元素分析 $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$ 计算值 (%): C, 65.57; H, 6.85, 实测值 (%): C, 66.08; H, 6.96. MS m/z : 541 ($M^+ - \text{CH}_3\text{CO}$), 524 ($M^+ - \text{CH}_3\text{COOH}$), 463 ($M^+ - \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}$), 446 ($M^+ - \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$), 386 ($M^+ - \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH} - \text{CH}_3\text{COOH}$), 121 ($\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{O}^+$, 基峰), 43 ($\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{O}^+$). 为进一步确定其立体结构, 将 IIa 的单晶样品在 PW-1100 型仪上收集衍射强度数据, 用 MULTAN-80 测定结构, 以 SHEN-76 修正. 结果证明青洋参甙元的二乙酰化物 (IIa) 的结构为 Δ^5 -3 β -乙酰氧基, 8 β , 14 β , 17 β -三羟基-12 β -对乙酰基苯甲酰氧基娠烯-20-酮 (Δ^5 -3 β -acetoxy-8 β , 14 β , 17 β -trihydroxy-12 β -P-acetylbenzoyloxy pregnen-20-one).

5. 青洋参甙甲乙酰化物的水解 IV 6.1mg 溶于 2ml 吡啶中, 加入 2ml 醋酐, 室温下放置过夜, 再在 60°C 水浴中放 1h, 慢慢加入 25 ml 水沉淀, 离心分离, 充分洗涤无吡啶味. 沉淀物照上述条件进行酸水解, 水解产物也照上述处理. 在硅胶薄层板上与标准品对照, 检出 4-O-乙酰基夹竹桃糖 (R_f 0.72), 磁麻糖 (R_f 0.43) 和青洋参甙元的单乙酰化物 (R_f 0.65). 将水解产物进行去酰基处理^[7]水解产物溶于三乙胺-水-甲醇 (2:5:10 V/V) 混合液中并放置 24h, 反应产物用薄层层析鉴定结果与青洋参甙甲水解产物一致.

6. 青洋参甙乙的鉴定 青洋参甙乙(V)为无色粉末, 熔点 $143-146^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} + 12^\circ$ ($C = 2$, MeOH), 元素分析 $\text{C}_{49}\text{H}_{78}\text{O}_{16}$ 计算值 (%): C, 63.77; H, 8.46. 实测值 (%): C, 64.01; H, 8.69. $\text{UV}_{\lambda_{\text{max}}}^{\text{MeOH nm}} (\log \epsilon)$: 2.05 (3.97), 2.21 (4.13); $\text{IR}_{\nu_{\text{max}}}^{\text{KBr cm}^{-1}}$: 3450 (OH), 1710, 1640 ($\text{C}=\text{CH}-\text{CO}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.06 (6H, d, $J = 7\text{Hz}$, C_5' 和 C_6' - CH_3), 1.12 (3H, s, $\text{C}_{19}-\text{CH}_3$), 1.22 (6H, d, $J = 6\text{Hz}$, $2 \times$ 糖 C_6-CH_3), 1.32 (3H, d, $J = 6\text{Hz}$, 糖 C_6-CH_3), 1.41 (3H, s, $\text{C}_{18}-\text{CH}_3$), 2.12 (3H, s, $\text{C}_7'-\text{CH}_3$), 2.17 (3H, s, $\text{C}_{21}-\text{CH}_3$), 3.38 (6H, s, $2 \times$ 糖 C_3-OCH_3), 3.45 (3H, s, 糖 C_3-OCH_3), 4.14 (1H, m, $\text{C}_3-\alpha\text{H}$), 4.44 (3H, dd, $J = 9$ 和 4Hz , $3 \times$ 糖 C_1-H), 4.54 (1H, dd, $J = 8$ 和 4Hz , $\text{C}_{12}-\alpha\text{H}$), 4.84 (3H, t., $J = 9\text{Hz}$, $3 \times$ 糖 C_4-H), 5.36 (1H, br. C_6-H), 5.52 (1H, s, $\text{C}_2', -\text{H}$).

(V)用醋酐-吡啶常法乙酰化, 得到单乙酰化物, 其质谱分子量为 m/z 964 (M^+), 元素分析 $\text{C}_{51}\text{H}_{80}\text{O}_{17}$, 计算值 (%): C, 63.48; H, 8.29. 实测值 (%): C, 63.32; H, 8.08, 质谱支持 (V) 分子中含有 3, 4-二甲基-2-戊烯酰基和去氧糖, m/z : 853 ($M^+ - \text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}$), 473 ($M^+ - \text{CH}_3\text{COC}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 - \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3 - \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$), 362 ($473 - \text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}$), 343 ($473 - \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$), 344 ($362 - \text{H}_2\text{O}$),



按(IV)及其乙酰化物的水解条件和鉴定方法对(V)及其乙酰化物进行水解和鉴定, 结果表明为告达亭(I) (Rf 0.63), 磁麻糖(Rf 0.45)和夹竹桃糖(Rf 0.27)。

以上结果证实青洋戒乙的结构式为 V。

本研究过程中周俊和陈维新两位副教授给予大力支持, 日本北海道大学药理学系三桥博教授提供磁麻糖和夹竹桃样品, 王德祖、丁靖凯同志做光谱, 秦润宝做元素分析, 龚运淮做 X 衍射, 特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 匡培梓、邵道生, 自然杂志, **1** (1979), 148.
- [2] 裴印权、曹龙尧、谢淑娟、蔡志基、木全章, 北京医学院学报, **13** (1981), 213.
- [3] 匡培梓、吴义新、孟繁瑾、匡培梓、邵道生、木全章, 中医杂志, **8** (1980), 22.
- [4] 木全章、周茜兰, 云南植物研究, **5** (1983), 99.
- [5] 木全章、周茜兰, 药学报, **18** (1983), 356.
- [6] Wada, K., Hayashi, K., Mitsuhashi, H. and Bando, H., *Chem. Pharm. Bull.*, **27** (1979), 2252; *ibid.*, **30** (1982), 3500.
- [7] Lemieux, R. U. and Briguez, H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975), 4069.