

华山矾地上部分的化学成分研究

谢朋飞^{1,2,3}, 邹录惠³, 邱莉³, 周雅琴¹, 黄桂坤³, 袁经权^{1,3*}

1. 广西药用植物研究所, 广西 南宁 530023

2. 郴州市第一人民医院 药剂科, 湖南 郴州 423000

3. 广西医科大学 药学院, 广西 南宁 530021

摘要: 目的 研究华山矾 *Symplocos chinensis* 地上部分的化学成分。方法 采用多种色谱技术进行分离纯化, 并根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从华山矾地上部分 95%乙醇提取物中分离得到了 14 个化合物, 分别鉴定为胡萝卜苷(1)、槲皮素(2)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷(3)、异槲皮苷(4)、芦丁(5)、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷(6)、niga-ichigoside F1(7)、shimobashiraside C(8)、岩白菜素(9)、原儿茶酸(10)、大黄酚(11)、aralia cerebroside(12)、2 α , 3 β , 19 α , 23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸(13)、2 α , 3 β , 19 α , 23-四羟基-12-烯-28-齐墩果酸(14)。结论 化合物 2~6、8~12 系首次从该植物中分离得到; 化合物 3、5、6、8~12 系首次从该属植物中分离得到。

关键词: 华山矾; 槲皮素; 槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷; 异槲皮苷; niga-ichigoside F1; 岩白菜素; 原儿茶酸; 大黄酚

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)20-2895-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.20.004

Chemical constituents from aerial parts of *Symplocos chinensis*

XIE Peng-fei^{1,2,3}, ZOU Lu-hui³, QIU Li³, ZHOU Ya-qin¹, HUANG Gui-kun³, YUAN Jing-quan^{1,3}

1. Guangxi Institute of Medicinal Plants, Nanning 530023, China

2. First People's Hospital of Chenzhou, Chenzhou 423000, China

3. School of Pharmaceutical Sciences, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the aerial parts of *Symplocos chinensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various column chromatographies. Their chemical structures were identified by physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Fourteen compounds were isolated from the the aerial parts of *S. chinensis* and identified as daucosterol (1), quercetin (2), quercetin-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside (3), isoquercetrin (4), rutin (5), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (6), niga-ichigoside F1 (7), shimobashiraside C (8), bergenin (9), protocatechuic acid (10), chrysophanol (11), aralia cerebroside (12), 2 α , 3 β , 19 α , 23- tetrahydroxy-12-en-28-ursolic cid (13), and 2 α , 3 β , 19 α , 23-tetrahydroxy-12-en-28-olenolic acid (14). **Conclusion** Compounds 3, 5, 6, 8—12 are obtained from the plants of genus *Symplocos* Jacq. for the first time, and compounds 2—6 and 8—12 were obtained from the aerial parts of *Symplocos chinensis* for the first time.

Key words: *Symplocos chinensis* (Lour.) Druce; quercetin; quercetin-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside; isoquercetrin; niga-ichigoside F1; bergenin; protocatechuic acid; chrysophanol

华山矾 *Symplocos chinensis* (Lour.) Druce 为山矾科 (Symplocaceae) 山矾属 *Symplocos* Jacq. 植物, 又称土常山、狗屎木、华灰木, 主要分布于我国江南各省区, 其果实、枝叶和根均可供药用, 主要功用为清热利湿、化痰截疟、解毒; 用于治疗感冒发

热、心烦口渴、疟疾、筋骨疼痛、疮疖、肠炎、急性肾炎以及狂犬、毒蛇咬伤等疾病; 果实外用治烂疮等^[1-2]。该植物为有毒中草药, 服用过量会出现恶心、呕吐、头晕和胸闷等症状^[2]。

目前, 国内外对华山矾的化学成分研究较少,

收稿日期: 2014-06-11

基金项目: 广西科技创新能力与条件建设 (桂科能 10100027-3)

作者简介: 谢朋飞 (1985—), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学及新药研发。E-mail: 670628322@qq.com

*通信作者 袁经权, 男, 教授, 主要从事天然药物化学研究及新药开发。Tel: (0771)2443136 E-mail: yjqgx@163.com

主要集中在三萜类化学成分及其抗肿瘤活性的研究^[3-7]。本课题组前期研究发现华山矾极性相对较大的部位显示了较好的降胆固醇活性,为进一步阐明其降胆固醇活性物质基础,本研究对华山矾醇提物中活性部位进行了较系统的研究,从中分离得到14个化合物,分别鉴定为胡萝卜苷(daucosterol, **1**)、槲皮素(quercetin, **2**)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷(quercetin-3-*O*- α -L-rhamnopyranoside, **3**)、异槲皮苷(isoquercitrin, **4**)、芦丁(rutin, **5**)、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷[kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, **6**]、niga-ichigoside F1 (**7**)、shimobashiraside C (**8**)、岩白菜素(bergenin, **9**)、原儿茶酸(protocatechuic acid, **10**)、大黄酚(chrysophanol, **11**)、aralia cerebroside (**12**)、2 α , 3 β , 19 α , 23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸(2 α , 3 β , 19 α , 23-tetrahydroxy-12-en-28-ursolic acid, **13**)、2 α , 3 β , 19 α , 23-四羟基-12-烯-28-齐墩果酸(2 α , 3 β , 19 α , 23-tetrahydroxy-12-en-28-oleanolic acid, **14**)。化合物**2**~**6**、**8**~**12**系首次从该植物中分离得到;化合物**3**、**5**、**6**、**8**~**12**系首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

DP211D 电子分析天平(德国赛多利斯);核磁共振谱采用 Bruker ARX—600 型 600 兆超导核磁共振谱仪测定(Bruker, Billerica, Massachusetts, United States);岛津 LC—20A(日本)分析型高效液相色谱仪, Inertsil 色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m);岛津 LC—10A(日本)制备型高效液相, YMC Prep-ODS 色谱柱(250 mm $\times$ 20 mm, 10 μ m, 日本 YMC);薄层色谱 GF₂₅₄ 及柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂);ODS 柱色谱填料(Merck 德国);Sephadex LH-20 填料(Pharmacia, 瑞士);D-101 大孔吸附树脂填料(沧州宝恩化工有限公司);色谱试剂(甲醇, 乙腈):Fisher 公司产品;其他提取、分离所用甲醇, 乙醇, 氯仿, 醋酸乙酯等均为分析纯(成都市科龙化工试剂厂, 广东省化学试剂工程技术研究开发中心, 天津市富宇精细化工有限公司产品)。

华山矾地上部分采集于广西壮族自治区,由广西民族医药研究院戴斌教授鉴定为山矾科山矾属植物华山矾 *Symplocos chinensis* (Lour.) Druce 的干燥地上部分,药材标本存放于广西药用植物园制剂中心。

2 提取与分离

华山矾地上部分的干燥粗粉 9 kg(过 20 目筛),

用 10 倍量 95%乙醇加热回流提取 2 次,每次 2 h,合并提取液,减压回收乙醇后得干膏 560 g。经硅胶柱色谱,分别以 5 倍柱体积的石油醚(60~90 $^{\circ}$ C),醋酸乙酯,甲醇洗脱得到石油醚部分,醋酸乙酯部分及甲醇部分。醋酸乙酯部分经正相硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(20:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱,得到 10 个流分,流分 4 经二氯甲烷-甲醇(10:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱得到化合物 **1** (90 mg)、**9** (14.3 mg)、**12** (16.3 mg)、**13** 和 **14** (22.5 mg);流分 7 经二氯甲烷-甲醇(8:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱,然后通过重结晶、反相制备型高效液相和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等分离纯化手段得到化合物 **2** (9.8 mg)、**3** (1.2 g)、**4** (20 mg)、**5** (32 mg)、**7** (90 mg)、**8** (8.9 mg)。经 95%乙醇提取后的药材残渣再用 8 倍量的 75%乙醇加热回流提取 2 次,每次 2 h,合并提取液,减压回收乙醇后得干膏 291 g。加入 5 倍量的水混悬,分别以等体积的石油醚、醋酸乙酯萃取 3 次,回收溶剂后分别得到石油醚提取物,醋酸乙酯提取物及水提取物。水提取物经 D-101 大孔吸附树脂柱色谱,依次用水及 10%、30%、60%、95%乙醇梯度洗脱,共得 5 个流分(Fr. 1~5)。流分 Fr. 3 依次经硅胶(二氯甲烷-甲醇 20:1 $\rightarrow$ 1:1)、ODS(甲醇-水 10% $\rightarrow$ 95%)等柱色谱及反相制备高效液相色谱分离纯化,得到化合物 **6** (7.4 mg)、**10** (47.9 mg)、**11** (10.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, Molish 试剂反应和 Liebermann-Burchard 反应均显阳性;与胡萝卜苷对照品共薄层,采用 3 种不同展开系统展开, R_f 值及显色行为完全一致,故鉴定化合物 **1** 为胡萝卜苷。

化合物 **2**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.49 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, brs, 7-OH), 9.60 (1H, s, 3-OH), 9.37 (1H, s, 3'-OH), 9.32 (1H, s, 4'-OH), 7.67 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, *J* = 2.2, 8.5 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 146.7 (C-2), 135.5 (C-3), 175.7 (C-4), 160.6 (C-5), 98.0 (C-6), 163.8 (C-7), 93.2 (C-8), 156.1 (C-9), 103.0 (C-10), 121.8 (C-1'), 114.9 (C-2'), 144.8 (C-3'), 147.6 (C-4'), 115.5 (C-5'), 119.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[8-9], 故鉴定化合物 **2** 为槲皮素。

化合物 **3**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应阳性。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.68 (1H, s, 5-OH), 10.91 (1H, brs, 7-OH), 9.74 (1H, s, 4'-OH), 9.38 (1H, s, 3'-OH), 7.32 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.27 (1H, dd, $J = 2.2, 8.3$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'); 6.41 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.23 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.27 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-1''), 0.83 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 156.6 (C-2), 134.4 (C-3), 177.9 (C-4), 161.5 (C-5), 98.8 (C-6), 164.3 (C-7), 93.8 (C-8), 157.5 (C-9), 104.2 (C-10), 121.3 (C-1'), 115.6 (C-2'), 145.4 (C-3'), 148.6 (C-4'), 115.8 (C-5'), 120.9 (C-6'), 102.0 (C-1''), 70.5 (C-2''), 70.8 (C-3''), 71.3 (C-4''), 70.2 (C-5''), 17.7 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

化合物 **4**: 黄色结晶性粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.64 (1H, s, 5-OH); 10.88 (1H, s, 7-OH), 9.72 (1H, s, 4'-OH), 9.23 (1H, s, 3'-OH), 7.57 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.52 (1H, dd, $J = 2.3, 9.1$ Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.46 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, Glc-H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 156.3 (C-2), δ 133.3 (C-3), 177.5 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.2 (C-7), 93.5 (C-8), 156.2 (C-9), 104.0 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.6 (C-6'), 100.9 (C-1''), 74.1 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.6 (C-5''), 61.0 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为异槲皮苷。

化合物 **5**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.60 (1H, s, C₅-OH), 10.85 (1H, s, 7-OH), 9.68 (1H, s, 4'-OH), 9.19 (1H, s, 3'-OH), 7.54 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J = 2.2, 8.2$ Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.34 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, Glc-H-1''), 5.29 (1H, d, $J = 4.1$ Hz, H-1'''), 0.99 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 156.4 (C-2), 133.3 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.1 (C-7), 93.6 (C-8), 156.6 (C-9), 104.0 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.6 (C-6'), 101.2 (C-1''), 74.1 (C-2''), 75.9 (C-3''), 70.6 (C-4''), 76.5 (C-5''), 67.0

(C-6''), 100.8 (C-1'''), 70.4 (C-2'''), 70.0 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[12], 且化合物与芦丁对照品共薄层色谱, 其 Rf 值和显色行为完全相同, 故鉴定化合物 **5** 为芦丁。

化合物 **6**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.54 (1H, s, 5-OH), 10.17 (1H, s, 4'-OH), 7.96 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.30 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 4.37 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-1'''), 0.98 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 177.3 (C-4), 161.2 (C-5), 159.9 (C-4'), 156.7 (C-9), 156.6 (C-2), 133.2 (C-3), 130.9 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 115.1 (C-3', 5'), 103.7 (C-10), 101.4 (C-1''), 100.8 (C-1'''), 99.0 (C-6), 93.9 (C-8), 76.4 (C-3''), 75.7 (C-5''), 74.2 (C-2''), 71.8 (C-4''), 70.6 (C-3'''), 70.4 (C-2'''), 69.9 (C-4'), 68.3 (C-5''), 66.9 (C-6''), 17.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色羽状结晶 (甲醇), Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 谱中, δ 1.62 (3H, s), 1.38 (3H, s), 1.25 (3H, s), 1.15 (3H, s), 1.09 (3H, s), 1.06 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, 30-CH₃) 显示 6 个甲基信号 (5 个单峰, 1 个双峰), 推测结构为乌苏烷型五环三萜; δ 4.52~4.04 为 10 个氢信号, 归属为糖上的氢信号和苷元连氧碳上氢信号, 其中, 4.26 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3), 5.55 (1H, m, H-12), 2.93 (1H, s, H-18), 6.33 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-1') 为糖的端基质子信号; $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 谱中, 6 个甲基碳信号 δ 14.1 (C-24), 17.2 (C-25), 17.2 (C-26), 23.9 (C-27), 26.7 (C-29), 16.4 (C-30); 9 个仲碳信号, 其中 1 个连氧仲碳信号 δ 66.2 (C-23), 47.6 (C-1), 18.4 (C-6), 32.9 (C-7), 24.3 (C-11), 29.0 (C-15), 26.4 (C-16), 25.8 (C-21), 37.4 (C-22); 7 个叔碳信号: 其中 1 个烯键碳信号 δ 128.1 (C-12), 2 个连氧叔碳信号 δ 68.6 (C-2) 和 δ 79.0 (C-3), 47.7 (C-5), 47.6 (C-9), 54.1 (C-18), 41.8 (C-20); 8 个季碳信号, 其中 1 个烯键碳信号 δ 139.0 (C-13), 176.7 (C-28) 为酯羰基信号; δ 43.4 (C-4), 40.3 (C-8), 38.1 (C-10), 41.9 (C-14), 48.3 (C-17), 72.3 (C-19)。以上数据与文献报道一致^[14-15], 故鉴定化合物 **7** 为 niga-ichigoside F1。

化合物 **8**: 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) 谱中, δ 6.73 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3), 7.23 (1H, dd, $J = 9.0, 3.1$ Hz, H-4), 7.55 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-6), 6.93 (1H, dd, $J = 8.4, 1.0$ Hz, H-3''), 7.48 (1H, ddd, $J = 8.0, 7.3, 1.7$ Hz, H-4''), 6.89 (1H, overlapped, H-5''), 7.83 (1H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, H-6''), 4.85 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1') 为糖端基质子信号; δ 4.45 (1H, dd, $J = 11.8, 7.4$ Hz, H-6'), 4.74 (1H, dd, $J = 11.8, 2.3$ Hz, H-6'')。主要 HMBC 相关信号归属见图 1 及表 1, 通过与文献报道数据比对^[16], 基本一致, 故确定化合物 **8** 为 shimbobashiraside C。

化合物 **9**: 白色粉末, 1% FeCl_3 乙醇溶液显紫红色, 碘熏显黄褐色。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6)

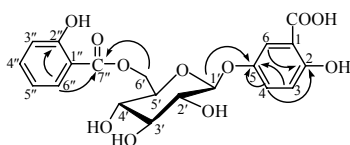


图 1 化合物 **8** 结构中主要 HMBC 相关信号

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound **8**

表 1 化合物 **8** 的 NMR 数据 (CD₃OD)

Table 1 NMR data of compound **8** (CD₃OD)

碳位	δ_{C}	δ_{H}	HMBC
1	113.9	—	
2	158.8	—	
3	118.8	6.73 (1H, d, $J = 9.0$ Hz)	C-1, 2, 5
4	127.0	7.23 (1H, dd, $J = 3.1, 9.0$ Hz)	C-2, 5
5	150.9	—	
6	119.1	7.55 (1H, d, $J = 3.1$ Hz)	C-2, 4, 5, 7
7	173.1	—	
1'	103.2	4.84 (1H, d, $J = 7.5$ Hz)	C-5
2'	74.8	3.47 (1H, m)	
3'	77.8	3.50 (1H, m)	
4'	72.0	3.43 (1H, m)	
5'	75.3	3.77 (1H, m)	
6'	65.6	4.45 (1H, dd, $J = 11.8, 7.4$ Hz) 4.74 (1H, dd, $J = 11.8, 2.3$ Hz)	C-7''
1''	113.5	—	
2''	162.1	—	
3''	118.4	6.93 (1H, dd, $J = 8.4, 1.0$ Hz)	C-1'', 5''
4''	137.0	7.48 (1H, ddd, $J = 8.0, 7.3, 1.7$ Hz)	C-2'', 6''
5''	120.4	6.89 (1H, m)	
6''	131.2	7.83 (1H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz)	C-2'', 4'', 7''
7''	171.1	—	

δ : 9.77 (1H, s, 6-OH), 8.42 (1H, s, 8-OH), 6.96 (1H, s, H-9), 5.64 (1H, brs, 11-OH), 5.43 (1H, brs, 12-OH), 4.95 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-4), 4.89 (1H, brs, 14-OH), 3.97 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, H-3), 3.82 (1H, brd, $J = 11.7$ Hz, H-14a), 3.75 (3H, s, -OCH₃), 3.62 (1H, t, $J = 9.1, 8.6$ Hz, H-11), 3.16 (1H, dd, $J = 9.1, 8.2$ Hz, H-12), 3.54 (1H, t, $J = 8.8$ Hz, H-13), 3.41 (1H, dd, $J = 11.8, 9.8$ Hz, H-14b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.4 (C-1, C=O), 151.0 (C-6), 148.1 (C-7), 140.6 (C-8), 118.1 (C-5), 115.9 (C-10), 109.5 (C-9), 81.8 (C-13), 79.8 (C-3), 73.7 (C-11), 72.1 (C-4), 70.7 (C-12), 61.1 (C-14), 59.8 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为岩白菜素。

化合物 **10**: 灰白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.26 (1H, s, -COOH), 9.59 (1H, s, 4-OH), 9.24 (1H, s, 3-OH), 7.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.23 (1H, dd, $J = 2.0, 8.2$ Hz, H-6), 6.73 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.4 (C-7), 150.1 (C-4), 144.9 (C-3), 121.9 (C-6), 121.7 (C-1), 116.6 (C-2), 115.2 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为原儿茶酸。

化合物 **11**: 桔黄色针状结晶 (氯仿)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl₃) δ : 12.13 (1H, s, 1-OH), 12.03 (1H, s, 8-OH), 7.83 (1H, dd, $J = 1.0, 7.5$ Hz, H-5), 7.68 (1H, brd, $J = 8.2$ Hz, H-6), 7.3 (1H, dd, $J = 1.1, 8.3$ Hz, H-7), 7.66 (1H, brs, H-2), 7.11 (1H, s, H-4), 2.47 (3H, s, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl₃) δ : 192.7 (C-9), 182.2 (C-10), 162.9 (C-8), 162.6 (C-1), 149.5 (C-3), 137.1 (C-6), 133.8 (C-10a), 133.4 (C-4a), 124.7 (C-2), 124.5 (C-7), 121.5 (C-4), 120.1 (C-5), 116.0 (C-8a), 113.9 (C-9a), 22.4 (-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为大黄酚。

化合物 **12**: 白色片状固体, 10% 硫酸-乙醇溶液显紫红色。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C₅D₅N) δ : 0.87 (6H, t, $J = 6.6$ Hz, 2 $\times$ CH₃), 5.51 (2H, m, H-8, 9), 8.60 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, NH), 4.96 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 4.50 (1H, dd, $J = 2.3, 12.2$ Hz, H-6''a), 4.35 (1H, dd, $J = 5.3, 11.9$ Hz, H-6''b), 4.73 (1H, dd, $J = 6.8, 10.6$ Hz, H-1a), 4.53 (1H, dd, $J = 4.6, 10.8$ Hz, H-1b), 4.59 (1H, m, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, C₅D₅N) δ : 70.5 (C-1), 51.6 (C-2), 75.9 (C-3), 72.4 (C-4), 33.8 (C-5), 26.6 (C-6), 32.1 (C-7), 130.8 (C-8), 130.6 (C-9), 33.3 (C-10), 22.9~32.9 (C-11~17), 14.2 (C-18), 175.6

(C-1'), 72.4 (C-2'), 35.5 (C-3'), 22.9~32.9 (C-4'~15'), 14.2 (C-16'), 105.6 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.4 (C-4''), 78.6 (C-5''), 62.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[20-21], 故鉴定化合物 **12** 为 aralia cerebroside。

化合物 **13**、**14**: 化合物 **13** 和 **14** 作为混合物获得, 白色粉末, 正相和反相条件下多种溶剂系统展开的 TLC 薄层检测均为一个点, 且在紫外 (254、365 nm) 灯下无荧光; 硫酸乙醇显紫红色, 提示可能为三萜类物质。碳谱给出 60 个碳信号, 多数峰成对或重叠出现, 且两组峰强度比约为 1:2, 说明可能是一对结构非常相似的三萜化合物。具体碳信号分别归属如下。化合物 **13**: ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 48.2 (C-1), 69.2 (C-2), 78.6 (C-3), 44.0 (C-4), 48.8 (C-5), 19.0 (C-6), 33.5 (C-7), 40.8 (C-8), 48.3 (C-9), 38.8 (C-10), 25.1 (C-11), 128.3 (C-12), 140.3 (C-13), 42.5 (C-14), 29.6 (C-15), 27.3 (C-16), 48.3 (C-17), 54.9 (C-18), 73.0 (C-19), 42.7 (C-20), 26.7 (C-21), 38.9 (C-22), 66.8 (C-23), 14.7 (C-24), 17.7 (C-25), 17.6 (C-26), 24.6 (C-27), 181.3 (C-28), 27.4 (C-29), 17.1 (C-30); 化合物 **14**: ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 47.8 (C-1), 69.2 (C-2), 78.5 (C-3), 44.0 (C-4), 48.6 (C-5), 19.4 (C-6), 34.0 (C-7), 40.4 (C-8), 48.2 (C-9), 38.7 (C-10), 24.5 (C-11), 124.4 (C-12), 145.2 (C-13), 42.5 (C-14), 29.5 (C-15), 28.7 (C-16), 46.4 (C-17), 45.1 (C-18), 81.5 (C-19), 36.0 (C-20), 29.2 (C-21), 33.3 (C-22), 66.7 (C-23), 14.6 (C-24), 17.9 (C-25), 17.6 (C-26), 25.0 (C-27), 181.1 (C-28), 30.3 (C-29), 25.2 (C-30)。综合上述分析, 并根据化合物理化性质及波谱数据与文献报道^[22-23]对比, 初步鉴定化合物 **13** 为 2 α , 3 β , 19 α , 23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸, 化合物 **14** 为 2 α , 3 β , 19 α , 23-四羟基-12-烯-28-齐墩果酸。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (第6卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 郭晓庄. 有毒中草药大辞典 [M]. 天津: 天津科技翻译公司, 1992.
- [3] Tang M J, Shen D D, Hu Y C, et al. Cytotoxic triterpenoid saponins from *Symplocos chinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67: 1969-1974.
- [4] Fu G M, Wang Y H, Gao S, et al. Five new cytotoxic triterpenoid saponins from the roots of *Symplocos chinensis* [J]. *Planta Med*, 2005, 71: 666-672.
- [5] Fu G M, Liu Y, Yu S S, et al. Cytotoxic oxygenated triterpenoid saponins from *Symplocos chinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69: 1680-1686.
- [6] Zhao J, Yu S S. Two new triterpenoid saponins from *Symplocos chinensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2005, 7(6): 791-797.
- [7] Li X H, Shen D D, Li N, et al. Bioactive triterpenoids from *Symplocos chinensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2003, 5(1): 49-56.
- [8] 尹 锋, 胡立宏, 楼凤昌. 罗勒化学成分的研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(1): 20-24.
- [9] 杨峻山. 天然有机化合物核磁共振碳谱集 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [10] 王开金, 陈列忠, 李 宁, 等. 加拿大一枝黄花黄酮类成分及抗氧化与自由基消除活性的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2006, 41(7): 493-497.
- [11] 赵森森, 俞桂新, 王峥涛. 华山参化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(8): 938-941.
- [12] 杨念云, 田丽娟, 钱士辉, 等. 野马追地上部分的化学成分研究 (II) [J]. 中国天然药物, 2005, 3(4): 224-227.
- [13] 吴 笛, 张 勉, 张朝凤, 等. 款冬花中黄酮和酚酸类成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(9): 1142-1144.
- [14] Télesphore B N, Félicité H K M, Léon A T, et al. A dimeric triterpenoid glycoside and flavonoid glycosides with free radical-scavenging activity isolated from *Rubus rigidus* var. *camerunensis* [J]. *Camerunensis*, 2011, 34(4): 543-550.
- [15] 李建宽, 刘宏伟, 王乃利, 等. 柔毛水杨梅化学成分研究 (II) [J]. 中国药物化学杂志, 2009, 19(2): 135-139.
- [16] Toshihiro M, Toshio M, Fumihiko Y. Hyaluronidase Inhibitors from *Keiskea japonica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2012, 60(1): 121-128.
- [17] 周兴旺, 陈 忠, 叶剑良, 等. 天然产物岩白菜内酯化学结构的二维 NMR 研究 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1999, 38(6): 947-950.
- [18] 陈 屏, 杨俊山. 蒲葵籽化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2008, 43(21): 1669-1670.
- [19] 刘 睿, 顾谦群, 崔承彬, 等. 密脉鹅掌柴的化学成分及其抗肿瘤活性 [J]. 中草药, 2005, 36(3): 328-332.
- [20] Hee J J, Hyun A J, Sam S K, et al. Inhibitory activity of aralia continentalis roots on protein tyrosine phosphatase 1B and rat lens aldose reductase [J]. *Archiv Pharmacol Res*, 2012, 35(10): 1771-1777.
- [21] 邹忠杰, 杨峻山. 九节菖蒲的化学成分 [J]. 华西药理学杂志, 2008, 23(3): 265-266.
- [22] 杜晋伟, 杨敬芝, 张东明. 甜茶叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(3): 346-348.
- [23] Ashoke K N, Gurudas P, Niranjana P S, et al. Triterpenoids and their glucosides from *Terminalia bellerica* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(10): 2769-2772.