

天山堇菜的化学成分研究

秦 艳, 吴亦晴, 尹成乐, 程志红*

复旦大学药学院 生药学教研室, 上海 201203

摘 要: 目的 研究天山堇菜 *Viola tianshanica* 干燥全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及半制备高效液相色谱法分离纯化, 通过核磁共振、质谱等波谱数据分析鉴定化合物的结构。结果 从天山堇菜全草 70% 乙醇提取物的石油醚、醋酸乙酯和正丁醇部位中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为腺苷 (1)、尿嘧啶核糖核苷 (2)、2, 2'-二硫代二苯并噻唑 (3)、 α -亚麻酸甲酯 (4)、 α -亚麻酸单甘油酯 (5)、1, 2-二亚麻酸甘油酯 (6)、1, 3-二亚麻酸甘油酯 (7)、姜糖脂 A (8)、2, 3-二亚麻酸甘油酯-1-*O*- β -D-半乳糖苷 (9)、(2*S*, 3*S*, 4*R*, 11*E*)-2-[(2*R*)-2-hydroxytetracosanoylamino]-11-octadecene-1, 3, 4-triol (10)、9-hydroxy-4-megastigmen-3-one (11)、 β -谷甾醇 (12)、胡萝卜苷 (13)。结论 化合物 2~11 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 天山堇菜; 2, 2'-二硫代二苯并噻唑; 腺苷; 姜糖脂 A; 亚麻酸甘油酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)21-3057-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.21.004

Chemical constituents from *Viola tianshanica*

QIN Yan, WU Yi-qing, YIN Cheng-le, CHENG Zhi-hong

Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, Fudan University, Shanghai 201203, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the whole plant of *Viola tianshanica*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography over silica gel and Sephadex LH-20 columns, as well as on the semi-preparative HPLC. The structures of the isolates were identified by various spectroscopic methods. **Results** Thirteen compounds were isolated and their structures were identified as adenosine (1), uridine (2), 2, 2'-dibenzothiazolyl disulfide (3), α -methyl linoleate (4), glycerol 1-linoleate (5), glycerol 1, 2-dilinoate (6), glycerol 1, 3-dilinoate (7), gingerglycolipid A (8), 1-*O*- β -D-galactopyranosyl glycerol 2, 3-dilinoate (9), (2*S*, 3*S*, 4*R*, 11*E*)-2-[(2*R*)-2-hydroxytetracosanoylamino]-11-octadecene-1, 3, 4-triol (10), 9-hydroxy-4-megastigmen-3-one (11), β -sitosterol (12), and daucosterol (13). **Conclusion** Compounds 2—11 are isolated from the plants of *Viola* L. for the first time, and compound 1 is isolated from the plant for the first time.

Key words: *Viola tianshanica* Maxim.; 2, 2'-dibenzothiazolyl disulfide; adenosine; gingerglycolipid A; glycerol linoleate

天山堇菜为堇菜科 (Violaceae) 堇菜属植物天山堇菜 *Viola tianshanica* Maxim. 的干燥全草^[1], 广泛分布于中亚地区, 在我国新疆尤其是南疆地区长期作为中药紫花地丁 *V. yedoensis* Makino 的代用品。其具有清热解毒的功效, 主要用于各种发热、受寒、感冒、胸膜炎、肺炎、咽炎、疮痈等症。目前对天山堇菜的药理作用和化学成分研究报道甚少。文献报道天山堇菜提取物具有明显的抗炎^[2]、抗菌^[3]及抗氧化^[4]等作用; 从中发现少量的黄酮^[5]、环肽^[6]、木脂素^[7]和香豆素类^[8]成分。为了进一步明

确其化学成分, 并为其作为紫花地丁的代用品提供科学依据, 本研究对采自新疆的天山堇菜进行化学成分研究, 从其全草的 70% 乙醇提取物的石油醚、醋酸乙酯和正丁醇部位中共分得 13 个化合物, 分别鉴定为腺苷 (adenosine, 1)、尿嘧啶核糖核苷 (uridine, 2)、2, 2'-二硫代二苯并噻唑 (2, 2'-dibenzothiazolyl disulfide, 3)、 α -亚麻酸甲酯 (α -methyl linoleate, 4)、 α -亚麻酸单甘油酯 (glycerol 1-linoleate, 5)、1, 2-二亚麻酸甘油酯 (glycerol 1, 2-dilinoate, 6)、1, 3-二亚麻酸甘油酯 (glycerol 1,

收稿日期: 2014-07-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81473421)

作者简介: 秦 艳 (1990—), 女, 硕士, 研究方向为中药药效物质基础及质量控制研究。

*通信作者 程志红 (1973—), 副研究员。Tel: (021)51980157 E-mail: chengzh@fudan.edu.cn

3-dilinoleate, 7)、姜糖脂 A (gingerglycolipid A, 8)、2, 3-二亚麻酸甘油酯-1-*O*- β -D-半乳糖苷 (1-*O*- β -D-galactopyranosyl glycerol 2, 3-dilinoleate, 9)、(2*S*, 3*S*, 4*R*, 11*E*)-2-[(2*R*)-2-hydroxytetracosanoylamino]-11-octadecene-1, 3, 4-triol (10)、9-hydroxy-4-megastigmen-3-one (11)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 12)、胡萝卜苷 (daucosterol, 13)。化合物 2~11 为首次从堇菜属植物中分离得到, 化合物 1 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Autopol VI 型旋光仪 (美国鲁道夫公司); EasySep—1010 型半制备液相色谱仪 (上海通微分析技术有限公司); 制备色谱柱为 Pronto SIL C₁₈ 柱 (250 mm×10 mm, 10 μ m); Bruker DRX 400 和 600 MHz 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); Agilent SLG1946D 型质谱仪 (美国 Agilent 公司); Shimadzu QP2010 Ultra 型 GC-MS 仪 (日本 Shimadzu 公司); 柱色谱硅胶 H (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶 (瑞典 Pharmacia 公司); 反相柱色谱硅胶填料 (日本 YMC 公司); 薄层色谱板 HGF₂₅₄ (烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂); 色谱纯乙腈和色谱纯甲醇 (国药集团化学试剂有限公司); 石油醚、丙酮、醋酸乙酯、正丁醇等试剂为分析纯。

天山堇菜购于新疆沙拉曼特有限公司, 经复旦大学药学院生药学教研室程志红副研究员鉴定为堇菜科堇菜属天山堇菜 *Viola tianshanica* Maxim. 的干燥全草, 标本 (201206TSJC) 保存于复旦大学药学院生药学教研室。

2 提取与分离

干燥天山堇菜全草 20 kg, 粉碎后用 70%乙醇冷浸提取 3 次, 每次 4 h, 合并滤液, 减压浓缩后得总浸膏 2 100 g。浸膏用适量蒸馏水混悬, 依此用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取数次, 分别得到石油醚萃取物 80 g、醋酸乙酯萃取物 280 g 和正丁醇萃取物 300 g。取石油醚萃取物 (80 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (1:0, 50:1, 20:1, 10:1, 5:1, 2:1, 1:1) 梯度洗脱, 在薄层色谱检测下合并相同流分得到 7 个组分。其中组分 3~5 经硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱反复分离纯化得到化合物 3 (10 mg)、5 (15 mg)、6 (5 mg)、7 (5 mg)、12 (50 mg) 和 13 (200 mg)。取醋酸乙酯萃取物 (280 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:0, 100:1, 50:1, 20:1, 10:1) 梯度洗脱, 其

中二氯甲烷-甲醇 (50:1, 20:1) 部分经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离纯化得到化合物 1 (15 mg)、2 (20 mg)、4 (8 mg)、10 (30 mg) 和 11 (13 mg)。二氯甲烷-甲醇 (10:1) 部分经反复反相硅胶柱色谱分离得到化合物 9 (50 mg)。正丁醇部分经大孔树脂分离, 水-乙醇 (100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100) 梯度洗脱, 其中水-乙醇 (40:60) 部分经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱和半制备液相色谱纯化得到化合物 8 (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末。ESI-MS m/z : 268 [M+H]⁺, 290 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.36 (1H, s, H-2), 8.15 (1H, s, H-8), 7.38 (2H, s, -NH₂), 5.88 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-1'), 4.62 (1H, dd, J = 11.3, 6.1 Hz, H-2'), 4.15 (1H, dd, J = 7.6, 4.6 Hz, H-3'), 3.97 (1H, brs, H-4'), 3.68 (1H, m, H-5'a), 3.71 (1H, m, H-5'b), 5.23 (1H, d, J = 4.5 Hz, 3'-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 152.8 (C-2), 149.5 (C-4), 119.8 (C-5), 156.6 (C-6), 140.4 (C-8), 88.3 (C-1'), 73.9 (C-2'), 71.1 (C-3'), 86.4 (C-4'), 62.1 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 1 为腺苷。

化合物 2: 白色粉末。ESI-MS m/z : 245 [M+H]⁺, 267 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.65 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 7.88 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6), 5.31 (1H, m, -OH), 5.12 (2H, m, -OH), 5.77 (1H, d, J = 5.4 Hz, H-1'), 4.01 (1H, dd, J = 6.0, 4.8 Hz, H-2'), 3.96 (1H, dd, J = 4.8, 4.2 Hz, H-3'), 3.84 (1H, m, H-4'), 3.61 (1H, m, H-5'a), 3.55 (1H, m, H-5'b); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 151.2 (C-2), 163.5 (C-4), 102.2 (C-5), 141.2 (C-6), 88.1 (C-1'), 73.9 (C-2'), 70.3 (C-3'), 85.3 (C-4'), 61.3 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 2 为尿嘧啶核糖核苷。

化合物 3: 无色簇晶 (氯仿-甲醇)。ESI-MS m/z : 333 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.97 (2H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 7.49 (2H, t, J = 7.7 Hz, H-6), 7.38 (2H, t, J = 7.1 Hz, H-7), 7.80 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 167.9 (C-2), 154.6 (C-4), 122.7 (C-5), 126.6 (C-6), 125.3 (C-7), 121.3 (C-8), 136.1 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 3 为 2, 2'-二硫代二苯并噻唑。

化合物 **4**: 淡黄色油状物。EI-MS m/z : 292 $[M]^+$, 149, 135, 121, 108, 95, 79, 67, 55。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.31 (3H, t, $J = 6.0$ Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.25~1.35 (重叠长链脂肪氢, m, H-4~7), 2.09 (4H, m, H-8, 17), 5.41 (6H, m, H-9, 10, 12, 13, 15, 16), 2.81 (4H, m, H-11, 14), 0.99 (3H, t, $J = 6.0$ Hz, H-18), 3.67 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.3 (C-1), 34.1 (C-2), 25.0 (C-3), 29.1~30.2 (C-4~7), 27.2 (C-8), 130.2 (C-9), 127.1 (C-10), 25.6 (C-11), 128.3 (C-12, 13), 25.5 (C-14), 127.7 (C-15), 132.0 (C-16), 20.6 (C-17), 14.3 (C-18), 51.4 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为 α -亚麻酸甲酯。

化合物 **5**: 淡黄色油状物。ESI-MS m/z : 353 $[M+H]^+$, 375 $[M+Na]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.20 (1H, dd, $J = 11.6, 4.8$ Hz, H-1a), 4.19 (1H, dd, $J = 11.6, 6.4$ Hz, H-1b), 3.90 (1H, m, H-2), 3.71 (1H, dd, $J = 11.2, 4.0$ Hz, H-3a), 3.61 (1H, dd, $J = 11.2, 5.2$ Hz, H-3b), 2.36 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2'), 2.03 (4H, q, $J = 6.8$ Hz, H-8', 17'), 5.36 (6H, m, H-9', 10', 12', 13', 15', 16'), 2.72 (4H, t, $J = 6.0$ Hz, H-11', 14'), 1.23~1.67 (重叠长链脂肪氢, m, H-3'~7'), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-18'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 65.1 (C-1), 71.2 (C-2), 68.6 (C-3), 174.2 (C-1'), 34.1 (C-2'), 24.9 (C-3'), 29.2~29.7 (C-4'~7'), 27.2 (C-8'), 130.2 (C-9'), 127.1 (C-10'), 25.6 (C-11'), 128.3 (C-12'), 128.2 (C-13'), 25.5 (C-14'), 127.8 (C-15'), 132.0 (C-16'), 20.6 (C-17'), 14.3 (C-18')。以上数据与文献报道一致^[13-14], 故鉴定化合物 **5** 为 α -亚麻酸单甘油酯。

化合物 **6**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 637 $[M+Na]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.73 (2H, d, $J = 4.5$ Hz, H-1), 5.30 (1H, m, H-2), 4.32 (1H, dd, $J = 11.9, 4.5$ Hz, H-3a), 4.24 (1H, dd, $J = 11.0, 4.8$ Hz, H-3b), 2.30 (2H, t, $J = 8.1$ Hz, H-2'), 2.32 (2H, t, $J = 8.1$ Hz, H-2''), 1.61 (4H, m, H-3', 3''), 1.32 (m, H-4'~7', 4''~7''), 2.07 (4H, t, $J = 7.2$ Hz, H-8', 8''), 5.35 (8H, m, H-9', 10', 12', 13', 9'', 10'', 12'', 13''), 2.80 (8H, t, $J = 6.0$ Hz, H-11', 14', 11'', 14''), 5.40 (4H, m, H-15'', 16'', 15''', 16'''), 2.08 (4H, t, $J = 7.2$ Hz, H-17', 17''), 0.93 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-18'), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-18''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 62.0 (C-1), 72.1 (C-2), 61.5 (C-3), 173.8 (C-1'), 173.4

(C-1''), 34.1 (C-2'), 34.3 (C-2''), 24.9 (C-3', 3''), 29.2~29.7 (C-4'~7', 4''~7''), 27.2 (C-8', 8''), 130.2 (C-9', 9''), 127.1 (C-10', 10''), 25.6 (C-11', 11''), 128.3 (C-12', 12''), 128.2 (C-13', 13''), 25.5 (C-14', 14''), 127.7 (C-15', 15''), 131.9 (C-16', 16''), 20.5 (C-17', 17''), 14.3 (C-18'), 14.1 (C-18'')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **6** 为 1, 2-二亚麻酸甘油酯。

化合物 **7**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 637 $[M+Na]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.14~4.18 (4H, m, H-1, 3), 5.35 (1H, m, H-2), 2.30 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'), 2.32 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2''), 1.60 (4H, m, H-3', 3''), 1.32 (重叠长链脂肪氢, m, H-4'~7', 4''~7''), 2.07 (4H, t, $J = 7.0$ Hz, H-8', 8''), 5.38 (12H, m, H-9', 10', 12', 13', 15', 16', 9'', 10'', 12'', 13'', 15'', 16''), 2.81 (8H, t, $J = 6.0$ Hz, H-11', 14', 11'', 14''), 2.08 (4H, t, $J = 7.5$ Hz, H-17', 17''), 0.94 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-18'), 0.88 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-18''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 65.1 (C-1, 3), 68.4 (C-2), 174.0 (C-1'), 173.9 (C-1''), 34.1 (C-2', 2''), 24.8 (C-3', 3''), 29.0~29.7 (C-4'~7', 4''~7''), 27.2 (C-8', 8''), 130.2 (C-9', 9''), 127.1 (C-10', 10''), 25.6 (C-11', 11''), 128.3 (C-12', 13', 12'', 13''), 25.5 (C-14', 14''), 127.8 (C-15', 15''), 132.0 (C-16', 16''), 20.6 (C-17', 17''), 14.3 (C-18'), 14.1 (C-18'')。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为 1, 3-二亚麻酸甘油酯。

化合物 **8**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 677 $[M+H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 4.31~4.67 (14H, m, H-2, 2''~6'', 1'''~6'''), 4.15 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-3), 2.32 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'), 1.68 (2H, m, H-3'), 1.21 (重叠长链脂肪氢, m, H-4'~7'), 2.08 (2H, m, H-8', 17'), 5.58 (6H, m, H-9', 10', 12', 13', 15', 16'), 2.91 (4H, dd, $J = 5.5, 5.5$ Hz, H-11', 14'), 0.93 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-18'), 4.77 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 72.6 (C-1), 69.5 (C-2), 67.1 (C-3), 174.1 (C-1'), 34.7 (C-2'), 25.7 (C-3'), 29.8~30.3 (C-4'~7'), 27.9 (C-8'), 131.1 (C-9'), 128.0 (C-10'), 26.5 (C-11'), 129.2 (C-12', 13'), 26.3 (C-14'), 128.6 (C-15'), 132.6 (C-16'), 21.3 (C-17'), 14.9 (C-18'), 106.1 (C-1''), 73.2 (C-2''), 75.6 (C-3''), 70.4 (C-4''), 75.0 (C-5''), 68.7 (C-6''), 101.6 (C-1'''), 71.1 (C-2'''), 72.1 (C-3'''), 71.4 (C-4'''), 72.9 (C-5'''), 62.9 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为姜糖脂 A。

化合物 **9**: 淡黄色油状物, 10%硫酸-乙醇加热显粉红色。ESI-MS m/z : 797 $[M+Na]^+$, 813 $[M+K]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.98 (1H, dd, J = 11.0, 5.5 Hz, H-1a), 3.74 (1H, dd, J = 11.0, 5.5 Hz, H-1b), 5.28 (1H, m, H-2), 4.39 (1H, dd, J = 12.5, 3.0 Hz, H-3a), 4.20 (1H, dd, J = 12.5, 3.0 Hz, H-3b), 4.23 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1'), 3.64 (1H, dd, J = 9.5, 7.0 Hz, H-2'), 3.53 (1H, dd, J = 9.5, 3.5 Hz, H-3'), 3.82 (1H, dd, J = 3.5, 0.5 Hz, H-4'), 3.58 (1H, dd, J = 5.5, 6.5 Hz, H-5'), 3.76 (1H, dd, J = 11.5, 6.6 Hz, H-6'a), 3.69 (1H, dd, J = 11.5, 5.5 Hz, H-6'b), 2.30 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-2''), 2.32 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-2'''), 1.60 (4H, m, H-3'', 3'''), 1.32 (16H, m, H-4''~7'', 4'''~7'''), 2.07 (4H, t, J = 7.0 Hz, H-8'', 8'''), 5.35 (8H, m, H-9'', 10'', 12'', 13'', 9''', 10''', 12''', 13'''), 2.80 (8H, t, J = 6.0 Hz, H-11'', 14'', 11''', 14'''), 5.40 (4H, m, H-15'', 16'', 15''', 16'''), 2.08 (4H, t, J = 7.0 Hz, H-17'', 17'''), 0.96 (6H, t, J = 7.0 Hz, H-18'', 18'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 62.9 (C-1), 70.1 (C-2), 68.1 (C-3), 104.0 (C-1'), 71.2 (C-2'), 73.4 (C-3'), 69.1 (C-4'), 74.5 (C-5'), 61.9 (C-6'), 173.8 (C-1''), 173.4 (C-1'''), 34.1 (C-2''), 34.2 (C-2'''), 24.9 (C-3'', 3'''), 29.1~29.6 (C-4''~7'', 4'''~7'''), 27.2 (C-8'', 8'''), 130.2 (C-9'', 9'''), 127.1 (C-10'', 10'''), 25.6 (C-11'', 11'''), 128.3 (C-12'', 12'''), 128.2 (C-13'', 13'''), 25.5 (C-14'', 14'''), 127.7 (C-15'', 15'''), 131.9 (C-16'', 16'''), 20.5 (C-17'', 17'''), 14.7 (C-18'', 18''')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为 2, 3-二-亚麻酸甘油酯-1- O - β -D-半乳糖苷。

化合物 **10**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{20} +7.1^\circ$ (c 0.24, pyridine)。ESI-MS m/z : 681 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 4.51 (1H, m, H-1a), 4.45 (1H, m, H-1b), 5.16 (1H, dq, J = 9.1, 4.6 Hz, H-2), 4.35 (1H, m, H-3), 4.30 (1H, m, H-4), 2.13~2.31 (4H, m, H-5, 3'), 1.67~1.85 (4H, m, H-6, 4'), 1.25 (m, H-7~9, 14~17, 5'~23'), 1.93~2.07 (6H, m, H-10, 13, 3'), 5.54 (2H, m, H-11, 12), 0.88 (6H, d, J = 6.7 Hz, H-18, 24'), 4.63 (1H, dd, J = 7.7, 3.7 Hz, H-2'), 8.59 (1H, d, J = 8.8 Hz, -NH); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 62.0 (C-1), 53.0 (C-2), 76.9 (C-3), 72.9 (C-4), 33.8 (C-5), 26.8 (C-6), 29.5~29.6 (C-7~9, 14, 15, 5'~21'), 33.0 (C-10), 130.7 (C-11), 130.8 (C-12), 33.3 (C-13), 32.2 (C-16, 22'), 23.0 (C-17, 23'), 14.3 (C-18,

24'), 175.3 (C-1'), 72.5 (C-2'), 35.7 (C-3'), 25.8 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为 (2*S*, 3*S*, 4*R*, 11*E*)-2-[(2*R*)-2-hydroxytetracosan-oylamino]-11-octadecene-1, 3, 4-triol。

化合物 **11**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 211 $[M+H]^+$, 421 $[2M+H]^+$, 443 $[2M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 2.46 (1H, d, J = 17.4 Hz, H-2a), 1.98 (1H, m, H-2b), 5.83 (1H, s, H-4), 1.97 (1H, m, H-6), 1.60 (2H, m, H-7), 1.56 (2H, m, H-8), 3.69 (1H, m, H-9), 1.18 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-10), 1.11 (3H, s, H-11), 1.04 (3H, s, H-12), 2.03 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 37.3 (C-1), 48.0 (C-2), 202.3 (C-3), 125.4 (C-4), 169.8 (C-5), 52.4 (C-6), 27.3 (C-7), 39.8 (C-8), 68.6 (C-9), 23.6 (C-10), 29.0 (C-11), 27.4 (C-12), 24.9 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为 9-hydroxy-4-megastigmen-3-one。

化合物 **12**: 无色针晶 (丙酮)。与 β -谷甾醇对照品共薄层, 10%硫酸-乙醇显色, 其 R_f 值和显色行为 (紫红色) 与对照品一致, 故鉴定化合物 **12** 为 β -谷甾醇。

化合物 **13**: 白色粉末。与胡萝卜苷对照品共薄层, 10%硫酸-乙醇显色, 其 R_f 值和显色行为 (紫红色) 与对照品一致, 故鉴定化合物 **13** 为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 新疆维吾尔自治区维吾尔医药研究所. 中华本草维吾尔药卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005.
- [2] 杨 瑾, 阳 辉, 陈龙全, 等. 天山堇菜挥发油提取时间及抗炎作用研究 [J]. 湖北民族学院学报, 2011, 28(4): 5-7.
- [3] 马秀敏, 周晓英, 张 立, 等. 天山堇菜提取物体外抑菌实验 [J]. 时珍国医国药, 2004, 15(8): 470-471.
- [4] 薛 梅, 王立梅, 吴建芳, 等. 天山堇菜鞣质的提取及抗氧化活性研究 [J]. 时珍国医国药, 2011, 22(2): 371-372.
- [5] 于健东, 戴 忠, 林瑞超. 天山堇菜化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(22): 2916-2917.
- [6] 项 斌, 杜国华, 王煦辰, 等. 快速分离与鉴定天山堇菜中的天然环肽 [J]. 药学报, 2010, 45(11): 1402-1409.
- [7] Qin Y, Yin C L, Cheng Z H. A new tetrahydrofuran lignan diglycoside from *Viola tianshanica* Maxim. [J]. *Molecules*, 2013, 18: 13636-13644.
- [8] 杨 瑾, 陈龙全, 袁德培, 等. 天山堇菜醋酸乙酯萃取

- 物的化学成分 [J]. 中国医院药学杂志, 2011, 31(19): 1647-1649.
- [9] 康小东, 吴学芹, 张 鹏. 薤白的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2012, 27(2): 97-99.
- [10] 周建良, 姜 艳, 毕志明, 等. 蒲圻贝母中核苷类化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(12): 894-896.
- [11] 高 昊, 陈国栋, 唐金山, 等. 海洋细菌 *Bacillus sp.* 次生代谢产物的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(1): 69-74.
- [12] 曾浩洋, 阿布拉江·克依木, 刘 艳, 等. 宽裂龙蒿地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(9): 1096-1100.
- [13] Zhan Z J, Yue J M. New glyceroglycolipid and ceramide from *Premna microphylla* [J]. *Lipids*, 2003, 38(12): 1299-1303.
- [14] Choi Y H, Kim J S, Seo J H, *et al.* Chemical constituents of *Brassica campestris* ssp. *pekinensis* [J]. *Saengyak Hakhoechi*, 2004, 35(3): 255-258.
- [15] 柴国生. 狼毒大戟种子和乳浆大戟化学成分研究 [D]. 齐齐哈尔: 齐齐哈尔大学, 2012.
- [16] Milan B, Ljubica B, Veselinka D, *et al.* The composition of neutral lipids of hog *M. semimembranosus* [J]. *J Serbian Chem Soc*, 1987, 52: 565-574.
- [17] Yoshikawa M, Hatakeyama S, Taniguchi K, *et al.* Stomachic principles in ginger. III. An antiulcer principle, 6-gingesulfonic acid, and three monoacyldigalactosyl-glycerols, gingerglycolipids A, B, and C, from *Zingiberis Rhizoma* originating in Taiwan [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(6): 1226-1230.
- [18] 柴兴云, 白长财, 宋月林, 等. 伊桐叶的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(3): 179-182.
- [19] Matsunami K, Otsuka H, Takeda Y. Structural revisions of blumenol C glucoside and by zantionoside B [J]. *Chem Pharm Bull*, 2010, 58(3): 438-441.