

对照<sup>[14]</sup>基本一致, 确认化合物 **11** 为 2-(2, 2-dimethyl-6-oxo-7-dihydro-1, 3-benzodioxo-3-(6H)-yl)acetate methyl。

#### 4 讨论

本实验从欧洲千里光中分离鉴定的 11 个化合物均是首次从该植物中分离得到, 其中有 4 个倍半萜类化合物, 1 个三萜类化合物, 5 个环己酮类化合物, 1 个内酯类化合物。从化合物的类型看, 与报道的该属其他植物的化合物类型相似。

参考文献:

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物科属检索表 [M]. 北京: 科学出版社, 1985: 445
- [2] Bohlmann F, Zdero C, Jakupovic J, *et al.* Further pyrrolizidine alkaloids and furoeremophilanes from *Senecio* species [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(5): 1151-1159
- [3] 刘树生. 欧洲千里光中的吡咯双烷生物碱类的双烷生物碱类的分离与鉴别(译文) [J]. 牡丹江医学院报, 1993, 14(2): 145
- [4] Loizzol M R, Statti G A, Tundis R, *et al.* Antibacterial and antifungal activity of *Senecio inaequidens* DC. and *Senecio vulgaris* L. [J]. *Phytother Res*, 2004, 18(9): 777
- [5] Marina D G. Cycloartane triterpenes from *Juncus effusus*

- [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(4): 1017
- [6] Ohmoto T, Ikeda K, Nomura S, *et al.* Studies on the sesquiterpenes from *Ambrosia elatior* Linne [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35: 2272
- [7] Leander J. Valdes III. Lolilide from *Salvia divinorum* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(1): 171
- [8] Jian C L, Qi X Z, Xiu P Y, *et al.* Sesquiterpenes from *Ligularia hodgsonii* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2002, 49: 129
- [9] Sun Z H, Chen B, Zhang S, *et al.* Four new eudesmanes from *Caragana intermedia* and their biological activities [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67: 1975-1979
- [10] Stephen J W, Faulkner D J. Metabolites of the red alga *Laurencia subopposita* [J]. *J Org Chem*, 1977, 42(21): 3343
- [11] Torres P T, Grande C, Anaya J, *et al.* Secondary metabolites from *Senecio minutus* and *Senecio boissieri*: A new jacaranone derivative [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71: 9
- [12] Tori M, Fukuyama H, Nakashima K, *et al.* Degraded terpenoids and aromatic compounds from *Ternstroemia gymnanthera* [J]. *Lett Orga Chem*, 2005, 2: 262
- [13] Bohlmann F, Zdero C, King R M, *et al.* The first acetylenic monoterpene and other constituents from *Senecio clevelandii* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20: 2425
- [14] Akbar E, Nawaz H R, Malik A, *et al.* Dihydroquinol and quinol derivatives from *Ajuga parviflora* [J]. *Fuer Naturforschung*, 2001, 56b: 842

## 黄花败酱化学成分研究

夏明文<sup>1,2</sup>, 谭菁菁<sup>3</sup>, 杨琳<sup>3</sup>, 尚振萍<sup>3</sup>, 赵庆春<sup>1</sup>, 史国兵<sup>1,2\*</sup>

(1 沈阳军区总医院 药剂科, 辽宁 沈阳 110016; 2 辽宁医学院, 辽宁 锦州 121001;

3 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:**目的 对黄花败酱 *Patrinia scabiosaefolia* 中的化学成分进行研究。方法 采用硅胶柱色谱和 ODS 柱色谱进行分离, Sephadex LH-20 及制备液相进行纯化, 根据理化性质和光谱学数据进行结构鉴定。结果 分离鉴定了 10 个化合物: 2 $\alpha$ -羟基乌苏酸(1)、2 $\alpha$ , 3 $\beta$ -2,3-三羟基olean-12-ene-28-oic acid(2)、2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ , 23-tetrahydroxy-olean-12-ene-28-oic acid(3)、齐墩果酸 3-O $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖苷(4)、齐墩果酸 3-O $\beta$ -D-吡喃葡萄糖(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖苷(5)、3-O $\beta$ -D-吡喃葡萄糖(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖苷(6)、咖啡酸(7)、3,4-二羟基苯甲酸(8)、东莨菪内酯(9)、 $\beta$ -谷甾醇(10)。结论 化合物 2,3,7 为首次从败酱属植物中分离得到。

**关键词:** 黄花败酱; 败酱属; 三萜

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)10-1612-04

### Studies on chemical constituents in *Patrinia scabiosaefolia*

XIA Ming-wen<sup>1,2</sup>, TAN Jing-jing<sup>3</sup>, YANG Ling<sup>3</sup>, SHANG Zhe-ping<sup>3</sup>,  
ZHAO Qing-chun<sup>1</sup>, SHI Guo-bing<sup>1,2</sup>

(1 Department of Pharmacy, General Hospital of Shenyang Military Region, Shenyang 110016, China;

2 Liaoning Medical University, Jinzhou 121001, China; 3 Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

①收稿日期: 2010-03-26

作者简介: 夏明文(1979-), 男, 江西省九江市人, 辽宁医学院 2007 级硕士研究生, 主要从事中药质量控制和天然药物化学研究。

E-mail: xiamingwen@126.com

\* 通讯作者 史国兵 Tel: (024)28856262 E-mail: sysgb@126.com

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents of *Patrinia scabiosaeifolia*. **Methods** The constituents were first separated by column chromatography with silica gel and flash ODS, then purified by Sephadex LH-20 and pHPLC. The structures of these compounds were identified on the basis of physicochemical and spectral data. **Results** Ten compounds were isolated and identified as 2 $\alpha$ -hydroxy ursolic acid (1), 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 23-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid (2), 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ , 23-tetrahydroxyolean-12-en-28-oic acid (3), oleanolic acid 3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranoside (4), oleanolic acid 3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranoside (5), 3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl oleanolic acid 28-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (6), caffeic acid (7), 3, 4-dihydroxybenzoic (8), scopoletin (9), and  $\beta$ -sitosterol (10). **Conclusion** Compounds 2, 3, and 7 are isolated from the plants of *Patrinia* Juss. for the first time.

**Key words:** *Patrinia scabiosaeifolia* Fisch.; *Patrinia* Juss.; triterpene

黄花败酱为败酱科败酱属植物黄花败酱 *Patrinia scabiosaeifolia* Fisch. 的干燥根或带根全草, 具有清热解毒、排脓破瘀之功效, 可用于治疗肠痈、下痢、赤白带下、产后瘀滞腹痛、目赤肿痛、痈肿疥癣等症<sup>[1]</sup>。在辽宁岫岩民间采用黄花败酱治疗胆囊炎功效显著, 为揭示其抗胆囊炎活性物质基础, 本实验对该植物进行了系统的化学成分研究, 从中分离得到 15 个化合物, 现报道其中 10 个化合物的分离及结构鉴定。依据理化性质和波谱学数据分析鉴定其结构分别为 2 $\alpha$ -羟基乌苏酸(1)、2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 23-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid(2)、2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ , 23-tetrahydroxyolean-12-en-28-oic acid(3)、齐墩果酸 3-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖苷(4)、齐墩果酸 3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖苷(5)、3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖齐墩果酸 28-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(6)、咖啡酸(7)、3, 4-二羟基苯甲酸(8)、东莨菪内酯(9)、 $\beta$ -谷甾醇(10)。化合物 2、3、7 为首次从败酱属植物中分离得到。

## 1 仪器、药材及试剂

Bruker ARX-300 型和 Bruker AV-600 型核磁共振光谱仪(瑞士)(TMS 内标); PHMK05 型显微熔点测定仪; 薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶(青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20(Pharmacia); ODS(天津市化学试剂二厂); 制备 HPLC(JASCO PU-2087 型, Intelligent HPLC Pump, UV-2075 型 UV/VIS 检测器); 药材采自辽宁岫岩, 经沈阳药科大学孙启时教授鉴定为败酱科败酱属植物黄花败酱 *Patrinia scabiosaeifolia* Fisch.。

## 2 提取与分离

黄花败酱干燥全草 5.0 kg, 切成小段, 用水煎

煮 3 次, 滤液合并后浓缩至适当体积, 分别用等量醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 得醋酸乙酯萃取物(78 g)、正丁醇萃取物(345 g)。

醋酸乙酯萃取物进行硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇梯度洗脱, 得 Fr. 1(15 g)、Fr. 2(8 g)、Fr. 3(5 g)、Fr. 4(11 g)、Fr. 5(5 g)、Fr. 6(6 g)。Fr. 1 组分进行硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得 Fr. 1-1(4 g)、Fr. 1-2(5 g)、Fr. 1-3(3 g)。Fr. 1-2 经硅胶柱反复色谱分离得化合物 10(5 mg), Fr. 1-3 经硅胶柱反复色谱分离得化合物 9(10 mg)。Fr. 2 经硅胶柱反复色谱并结合凝胶色谱、制备液相等分离得化合物 1(10 mg)。Fr. 3 经硅胶柱反复色谱并结合凝胶色谱、制备液相等分离得化合物 2(6 mg)、3(5 mg)。Fr. 4 经分离得化合物 7(8 mg)、8(5 mg)。Fr. 5 经分离得化合物 4(10 mg)。

取正丁醇萃取物(30 g), 进行硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇梯度洗脱, 得 Fr. 1(10 g)、Fr. 2(5 g)、Fr. 3(12 g)。Fr. 1 流分经硅胶柱反复色谱并结合凝胶色谱、制备液相等分离、纯化得到化合物 5(25 mg)。Fr. 3 流分经分离、纯化得到化合物 6(48 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末(甲醇), mp 258~260 °C。Lieberman-Burchard 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 300 MHz)  $\delta$ : 5.45(1H, br s, H-12), 4.09(1H, s, H-2), 3.40(1H, d,  $J$  = 9.3 Hz, H-3), 2.61(1H, d,  $J$  = 11.3 Hz, H-18), 1.26(6H, s), 1.19(3H, s), 1.06(3H, s), 1.03(3H, s), 0.96(3H, d,  $J$  = 5.1 Hz), 0.95(3H, d,  $J$  = 5.7 Hz)。<sup>13</sup>C-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 75 MHz) 数据见表 1。经与文献数据<sup>[2]</sup>对照, 确定化合物 1 为 2 $\alpha$ -羟基乌苏酸。

化合物 2: 白色粉末(甲醇), Lieberman-Burchard 反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)

δ 5.24 (1H, t,  $J = 3.1$  Hz, H-12), 3.68 (1H, ddd,  $J = 11.1, 10.0, 4.4$  Hz, H-2), 3.49 (1H, d,  $J = 11.1$  Hz, H-23a), 3.40 (1H, d,  $J = 9.3$  Hz, H-3), 3.26 (1H, d,  $J = 11.1$  Hz, H-23b), 2.82 (1H, dd,  $J = 13.7, 3.9$  Hz, H-18), 1.17 (3H, s, CH<sub>3</sub>-27), 1.02 (3H, s, CH<sub>3</sub>-25), 0.94 (3H, s, CH<sub>3</sub>-30), 0.90 (3H, s, CH<sub>3</sub>-29), 0.80 (3H, s, CH<sub>3</sub>-26), 0.69 (3H, s, CH<sub>3</sub>-24)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz) 数据见表 1。经与文献数据<sup>[3,5]</sup>对照, 确定化合物 2 为 2α, 3β, 23-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid。

化合物 3: 白色粉末 (甲醇), mp 293~ 295 °C。Lieberman-Burchard 反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz) δ 5.31 (1H, br s, H-12), 3.68 (1H, ddd,  $J = 11.1, 10.0, 4.4$  Hz, H-2), 3.50 (1H, d,  $J = 11.1$  Hz, H-23a), 3.35 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3), 3.25 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-19), 3.26 (1H, d,  $J = 11.1$  Hz, H-23b), 3.05 (1H, br s, H-18), 1.30 (3H, s, CH<sub>3</sub>-27), 1.02 (3H, s, CH<sub>3</sub>-25), 0.96 (3H,

s, CH<sub>3</sub>-30), 0.93 (3H, s, CH<sub>3</sub>-29), 0.76 (3H, s, CH<sub>3</sub>-26), 0.70 (3H, s, CH<sub>3</sub>-24)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz) 数据见表 1。经与文献数据<sup>[5,6]</sup>对照, 确定化合物 3 为 2α, 3β, 19α, 23-tetrahydroxyolean-12-en-28-oic acid。

化合物 4: 白色粉末 (甲醇), mp 237~ 240 °C。Lieberman-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 300 MHz) δ 6.19 (1H, s, Rh<sub>ax</sub>-1), 5.45 (1H, br s, H-12), 4.88 (1H, d,  $J = 5.5$  Hz, Ar<sub>ax</sub>-H-1), 4.76 (1H, m, Rh<sub>ax</sub>-H-2), 4.66~ 4.56 (3H, m, Ar<sub>ax</sub>-H-2, Rh<sub>ax</sub>-H-3, Rh<sub>ax</sub>-H-5), 4.34~ 4.27 (4H, m, Ar<sub>ax</sub>-H-3, Ar<sub>ax</sub>-H-4, Ar<sub>ax</sub>-H-5a, Rh<sub>ax</sub>-H-4), 3.82 (1H, d,  $J = 10.5$  Hz, Ar<sub>ax</sub>-H-5b), 3.22 (2H, m, H-3, 18), 1.61 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, Rh<sub>ax</sub>-H-6), 1.28, 1.16, 1.06, 0.99, 0.97, 0.94, 0.81 (各 3H, s, CH<sub>3</sub> × 7)。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 75 MHz) 数据见表 1。经与文献数据<sup>[7]</sup>对照, 确定化合物 4 为齐墩果酸 3-O-α-L-吡喃鼠李糖-(1→2)-α-L-吡喃阿拉伯糖苷。

表 1 化合物 1、4~ 6 (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 75 MHz), 2、3 (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz) 的<sup>13</sup>C-NMR 数据

Table 1 <sup>13</sup>C-NMR Data for compounds 1, 4~ 6 (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 75 MHz), and compounds 2 and 3 (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz)

| 序号 | 苷元 δ <sub>c</sub> |       |       |       |       |       | 序号                     | 糖 δ <sub>c</sub> |       |       |
|----|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------|------------------|-------|-------|
|    | 1                 | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                        | 4                | 5     | 6     |
| 1  | 48.0              | 47.8  | 47.7  | 38.9  | 38.9  | 39.0  | C-3 Ar <sub>ax</sub> 1 | 104.9            | 104.4 | 103.0 |
| 2  | 68.6              | 69.6  | 69.7  | 26.6  | 26.1  | 26.5  |                        | 75.9             | 75.4  | 76.0  |
| 3  | 83.8              | 78.1  | 78.3  | 88.8  | 87.9  | 88.2  |                        | 73.9             | 73.6  | 73.1  |
| 4  | 39.8              | 44.1  | 44.1  | 39.8  | 39.4  | 39.6  |                        | 68.8             | 68.1  | 68.3  |
| 5  | 55.9              | 48.1  | 48.1  | 56.0  | 55.7  | 56.0  |                        | 64.8             | 64.9  | 64.5  |
| 6  | 18.8              | 19.1  | 19.3  | 18.6  | 18.3  | 18.7  |                        | 101.8            | 101.7 | 102.0 |
| 7  | 31.1              | 33.3  | 33.3  | 33.4  | 33.0  | 33.2  | Rh <sub>ax</sub> 1     | 72.5             | 72.2  | 72.4  |
| 8  | 40.0              | 40.5  | 40.7  | 39.5  | 39.3  | 39.7  |                        | 72.6             | 82.0  | 82.0  |
| 9  | 48.1              | 48.1  | 48.4  | 48.1  | 47.7  | 47.7  |                        | 74.1             | 74.6  | 75.0  |
| 10 | 38.4              | 39.0  | 39.2  | 37.1  | 36.7  | 37.1  |                        | 69.9             | 69.7  | 70.1  |
| 11 | 23.7              | 24.0  | 24.9  | 23.8  | 23.5  | 23.7  |                        | 18.6             | 18.3  | 18.7  |
| 12 | 125.6             | 123.4 | 124.7 | 122.6 | 122.2 | 122.9 |                        |                  | 104.5 | 104.7 |
| 13 | 139.3             | 145.4 | 144.7 | 144.8 | 144.5 | 144.2 | G 28-G 1r 1            |                  | 74.7  | 74.6  |
| 14 | 42.5              | 43.0  | 42.7  | 42.2  | 41.8  | 42.2  |                        |                  | 78.3  | 78.3  |
| 15 | 28.7              | 28.8  | 29.5  | 28.3  | 27.7  | 28.1  |                        |                  | 71.1  | 71.5  |
| 16 | 24.9              | 24.6  | 28.7  | 23.8  | 23.5  | 23.7  |                        |                  | 78.0  | 78.3  |
| 17 | 48.1              | 47.6  | 46.7  | 46.7  | 46.3  | 47.1  |                        |                  | 62.2  | 62.6  |
| 18 | 53.5              | 42.7  | 45.2  | 42.0  | 41.6  | 41.7  |                        |                  |       | 95.8  |
| 19 | 39.5              | 47.2  | 82.4  | 46.5  | 46.2  | 46.5  | G 1r 1                 |                  |       | 74.0  |
| 20 | 39.4              | 31.6  | 36.0  | 31.0  | 30.7  | 30.8  |                        |                  |       | 78.7  |
| 21 | 33.5              | 34.9  | 29.5  | 34.3  | 34.0  | 33.2  |                        |                  |       | 71.0  |
| 22 | 37.5              | 33.8  | 34.0  | 33.4  | 33.0  | 32.8  |                        |                  |       | 78.0  |
| 23 | 29.4              | 66.3  | 66.4  | 28.1  | 27.7  | 28.1  |                        |                  |       | 69.4  |
| 24 | 17.0              | 13.9  | 13.8  | 17.0  | 16.8  | 17.1  |                        |                  |       | 104.8 |
| 25 | 17.5              | 17.5  | 17.4  | 15.6  | 15.3  | 15.8  |                        |                  |       | 72.6  |
| 26 | 17.5              | 17.8  | 17.8  | 17.4  | 17.1  | 17.5  |                        |                  |       | 78.7  |
| 27 | 23.9              | 26.5  | 25.1  | 26.2  | 25.9  | 26.1  |                        |                  |       | 72.6  |
| 28 | 179.9             | 181.8 | 182.3 | 180.2 | 179.9 | 176.6 |                        |                  |       | 78.6  |
| 29 | 17.7              | 33.6  | 28.7  | 33.3  | 32.9  | 33.2  |                        |                  |       | 62.8  |
| 30 | 21.4              | 24.0  | 25.1  | 23.8  | 23.4  | 23.7  |                        |                  |       |       |

化合物 5: 白色粉末(甲醇), mp 258~ 260 °C。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 300 MHz) δ: 6.19(1H, s, rha-H-1), 5.45(1H, br s, H-12), 5.11(1H, d, *J* = 7.8 Hz, Glu-H-1), 4.85(1H, d, *J* = 5.4 Hz, Ara-H-1), 4.74(1H, br s, Rha-H-2), 1.62(3H, d, *J* = 6.0 Hz, Rha-H-6), 1.28, 1.22, 1.11, 0.99, 0.97, 0.94, 0.81(各 3H, s, CH<sub>3</sub> × 7)。<sup>13</sup>C-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 75 MHz) 数据见表 1。经与文献数据<sup>[8]</sup>对照, 确定化合物 5 为齐墩果酸 3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖(1→3)-α-*L*-吡喃鼠李糖(1→2)-α-*L*-吡喃阿拉伯糖苷。

化合物 6: 白色粉末(甲醇), mp 218~ 222 °C。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 300 MHz) δ: 6.26(1H, d, *J* = 7.8 Hz, 28-Glu-H-1), 6.16(1H, s, Rha-H-1), 5.46(1H, d, *J* = 7.8 Hz, 28-Glu-Glu-H-1), 5.39(1H, br s, H-12), 5.11(1H, d, *J* = 7.8 Hz, Glu-H-1), 4.85(1H, d, *J* = 5.5 Hz, Ara-H-1), 4.72(1H, br s, Rha-H-2), 1.62(3H, d, *J* = 6.0 Hz, Rha-H-6), 1.23, 1.19, 1.12, 1.08, 0.86, 0.85, 0.85(各 3H, s, CH<sub>3</sub> × 7)。<sup>13</sup>C-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 75 MHz) 数据见表 1。经与文献数据<sup>[8]</sup>对照, 确定化合物 6 为 3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖(1→3)-α-*L*-吡喃鼠李糖(1→2)-α-*L*-吡喃阿拉伯糖齐墩果酸 28-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 7: 黄色针晶(甲醇), mp 208~ 210 °C。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz) δ: 7.52(1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 7.02(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.92(1H, dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, H-6), 6.76(1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.20(1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8)。<sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz) δ: 171.1(C-9), 149.5(C-4), 147.0(C-7), 146.8(C-3), 127.8(C-1), 122.8(C-8), 116.5(C-2), 115.5(C-5), 115.1(C-6)。上述数据与文献数据<sup>[9]</sup>基本一致, 故确定化合物 7 为咖啡酸。

化合物 8: 无色结晶(甲醇), mp 202~ 203 °C。

<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz) δ: 7.40~ 7.43(2H, m, H-2, 6), 6.78(1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5)。<sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz) δ: 170.3(C-7), 151.5(C-4), 146.1(C-3), 123.9(C-6), 123.1(C-1), 117.7(C-2), 115.8(C-5)。上述数据与文献数据<sup>[10]</sup>基本一致, 故确定化合物 8 为 3,4-二羟基苯甲酸。

化合物 9: 黄色针晶(甲醇), mp 149~ 152 °C。<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.91(1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-4), 7.22(1H, s, H-5), 6.78(1H, s, H-8), 6.22(1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-3), 3.82(3H, s, OCH<sub>3</sub>)。上述数据与文献数据<sup>[11]</sup>基本一致, 故确定化合物 9 为东莨菪内酯。

化合物 10: 白色结晶(氯仿), mp 141~ 142 °C。香草酸-浓硫酸显紫色, 与 β-谷甾醇对照品共薄层, R<sub>f</sub> 值一致, 混合熔点不下降, 因此化合物 10 确定为 β-谷甾醇。

#### 参考文献:

- [1] 江苏新医学院 中药大辞典 [M]. 上册. 上海: 上海科技出版社, 1986
- [2] 苗青, 包海燕, 朴淑娟, 等. 蛇莓乙酸乙酯萃取物的化学成分 [J]. 第二军医大学学报, 2008, 29(11): 1366-1370
- [3] Asish P K, Shashi B M. Triterpenoids and their glycosides from *Terminalia chebula* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(4): 999-1002
- [4] 刘玉明, 杨峻山, 刘庆华. 瘤果黑种草子化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(13): 980-983
- [5] Mahato S B, Kundu A P. <sup>13</sup>C-NMR spectra pentacyclic triterpenoids: a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1575
- [6] Zhang Y J, Dewitt D L, Murugesan S, et al. Cyclooxygenase 2 enzyme inhibitory triterpenoids from *Picrorhiza kurroa* seeds [J]. *Life Sci*, 2005, 77: 3222-3230
- [7] Cheng M S, Yan M C, Liu Y, et al. Synthesis of β-hederin and hederacolchiside A1: triterpenoid saponins bearing a unique cytotoxicity-inducing disaccharide moiety [J]. *Carbohydr Res*, 2006, 341: 60-67
- [8] Choi J S, Woo W S. Triterpenoid glycosides from the roots of *Patrinia scabiosaeifolia* [J]. *Planta Med*, 1987, 53(1): 62-65
- [9] 段营辉, 戴毅, 高昊, 等. 草珊瑚的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 29-32
- [10] 董胜强, 黄娟, 王冰岚, 等. 肿节风化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 198-201
- [11] 旷丽莎, 江炜, 侯爱君, 等. 水线草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1020-1024