

黄花败酱的化学成分研究

高亮¹, 张琳², 刘江云^{1*}, 蔡培烈¹, 杨世林¹

1. 苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

2. 浙江大学生物医学工程与仪器科学学院, 浙江 杭州 310027

摘要: 目的 研究黄花败酱 *Patrinia scabiosaeifolia* 的化学成分。方法 采用甲醇提取、溶剂萃取、硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法、中压快速制备及半制备高效液相色谱等方法分离纯化; 通过化学方法及核磁共振谱、质谱等光谱数据鉴定化合物结构。结果 分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 3-羟基-11-氧代齐墩果酸(1)、3, 11-二氧代齐墩果酸(2)、3-*O*-木糖-齐墩果酸-28-葡萄糖酯苷(3)、3-氧代-29-羟基齐墩果酸(4)、3 β , 12 α -二羟基-13 β , 28-内酯齐墩果酸(5)、3-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-木糖-齐墩果酸-28-葡萄糖酯苷(6)、愈创木-6(7)-烯-4, 10-二醇(7)、3 α -乌苏酸(8)、甾甾醇(9)、麦角甾-6, 22-二烯-3 β , 5 α , 8 α -三醇(10)、齐墩果酸-3-*O*- β -D-吡喃木糖苷(11)、齐墩果酸-3-*O*-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-木糖苷(12)、3-*O*-木糖-(1 $\rightarrow$ 3)-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-阿拉伯糖-齐墩果酸-28-葡萄糖酯苷(13)、齐墩果酸-28-*O*-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)-葡萄糖酯苷(14)。结论 化合物 1~8 均为首次从本属植物中分离得到。

关键词: 黄花败酱; 败酱属; 三萜皂苷; 3-羟基-11-氧代齐墩果酸; 愈创木-6(7)-烯-4, 10-二醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)08-1477-04

Chemical constituents of *Patrinia scabiosaeifolia*

GAO Liang¹, ZHANG Lin², LIU Jiang-yun¹, CAI Pei-lie¹, YANG Shi-lin¹

1. College of Pharmacy, Soochow University, Suzhou 215123, China

2. College of Biomedical Engineering & Instrument Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Patrinia scabiosaeifolia*. **Methods** The constituents were extracted by methanol and isolated by silica gel chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography, medium pressure column chromatography, and semi-preparative high performance liquid chromatography. Their structures were elucidated by chemical properties and spectroscopic analysis. **Results** Fourteen compounds were isolated and their structures were identified to be 3-hydroxy-olean-11-oxo-12-en-28-oic acid (1), 3, 11-dioxoolean-12-en-28-oic acid (2), 3-*O*- β -D-xylopyranosyl oleanolic acid 28-*O*- β -D-glucopyranosyl ester (3), 29-hydroxy-3-oxo-olean-12-en-28-oic acid (4), 3 β , 12 α -dihydroxy-oleanan-13 β , 28-olide (5), 3-*O*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-xylopyranosyl-oleanolic acid-28-*O*-glucopyranosyl ester (6), guaia-6-en-4, 10-diol (7), 3-epi-ursolic acid (8), stigmasterol (9), ergost-6, 22-dien-3 β , 5 α , 8 α -triol (10), oleanolic acid 3-*O*- β -D-xylopyranoside (11), oleanolic acid 3- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-xylopyranoside (12), 3-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranosyl oleanolic acid 28-*O*- β -D-glucopyranosyl ester (13), and oleanolic acid 28-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl ester (14). **Conclusion** Compounds 1—8 are obtained from the plants of *Patrinia* Juss. for the first time.

Key words: *Patrinia scabiosaeifolia* Fisch.; *Patrinia* Juss.; triterpenoids; 3-hydroxy-olean-11-oxo-12-en-28-oic acid; guaia-6-en-4, 10-diol

黄花败酱为败酱科败酱属植物黄花败酱 *Patrinia scabiosaeifolia* Fisch. 的干燥根、根茎或带根全草, 具有清热解毒、排脓破瘀、活血、镇心安神之功效^[1]。现代研究表明其具有镇静、抗菌、抗病毒、抗肿瘤、保肝利胆等多种药理作用^[2]。迄今为止, 从该植物中分得香豆素、环烯醚萜、皂苷、

甾醇及其苷等多种成分^[3-6]。为了寻找其中的抗肝炎及保肝利胆活性成分, 本实验室对该植物进行系统的化学成分研究, 现已从中分离鉴定了 14 个化合物, 分别鉴定为 3-羟基-11-氧代齐墩果酸(3-hydroxy-olean-11-oxo-12-en-28-oic acid, 1)、3, 11-二氧代齐墩果酸(3, 11-dioxoolean-12-en-28-oic acid, 2)、3-*O*-

收稿日期: 2010-11-02

作者简介: 高亮, 男, 2008 级硕士研究生, 研究方向为天然药物活性成分研究与新药开发。

*通讯作者 刘江云 Tel: (0512)65882079 E-mail: liujiangyun@suda.edu.cn

木糖-齐墩果酸-28-葡萄糖酯苷 (3-*O*- β -*D*-xylopyranosyl oleanolic acid 28-*O*- β -*D*-glucopyranosyl ester, **3**)、3-氧代-29-羟基齐墩果酸 (3-oxo-29-hydroxy-olean-12-en-28-oic acid, **4**)、3 β , 12 α -羟基-13 β , 28-内酯齐墩果酸 (3 β , 12 α -dihydroxy-oleanan-13 β , 28-olide, **5**)、3-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-木糖-齐墩果酸-28-葡萄糖酯苷 [3-*O*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-xylopyranosyl-oleanolic acid-28-*O*-glucopyranosyl ester, **6**]、愈创木-6(7)-烯-4, 10-二醇 (guaia-6-en-4, 10-diol, **7**)、3 α -乌苏酸 (3 α -ursolic acid, **8**)、豆甾醇 (stigmasterol, **9**)、麦角甾 6, 22-二烯 3 β , 5 α , 8 α -三醇 (ergost-6, 22-dien-3 β , 5 α , 8 α -triol, **10**)、齐墩果酸-3-*O*- β -*D*-吡喃木糖苷 (oleanolic acid 3-*O*- β -*D*-xylopyranoside, **11**)、齐墩果酸-3-*O*-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-木糖苷 [oleanolic acid 3- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-xylopyranoside, **12**]、3-*O*-木糖-(1 $\rightarrow$ 3)-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-阿拉伯糖-齐墩果酸-28-葡萄糖酯苷 [3-*O*- β -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -*L*-arabinopyranosyl oleanolic acid 28-*O*- β -*D*-glucopyranosyl ester, **13**]、齐墩果酸-28-*O*-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)-葡萄糖酯苷 (oleanolic acid 28-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranosyl ester, **14**)，其中化合物 **1**~**8** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

XT5 显微熔点测定仪 (北京科仪电光仪器厂); Unity Inova 500 核磁共振仪 (美国瓦里安公司, TMS 内标); TOF-MS (英国 Micromass 公司); 各种色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂出品; 半制备高效液相色谱仪 (LC—20 AT, SPD—20 A, 日本岛津公司); C₁₈ 半制备色谱柱 (250 mm $\times$ 25 mm, 5 μ m, 日本 Shimadzu 公司); 中压快速制备仪 (Li sui 公司); 凝胶 Sephadex LH-20 (美国 GE 公司)。提取、分离用试剂均为分析纯, HPLC 用试剂均为色谱纯。

黄花败酱全草于 2009 年 7 月采自云南省广南县, 由浙江大学张琳副教授鉴定为黄花败酱 *Patrinia scabiosaeifolia* Fisch.。

2 提取与分离

干燥的黄花败酱全草 2.5 kg, 粉碎, 用 5 倍量甲醇温浸 3 次, 每次 12 h, 合并甲醇提取液, 浓缩, 浸膏加水稀释至 2.5 L, 用醋酸乙酯萃取, 浓缩得醋酸乙酯部位 (81 g)。醋酸乙酯部位经减压硅胶 H 柱色谱粗分, 氯仿-甲醇 (100:1 $\rightarrow$ 75:25) 梯度洗脱, TLC 检识合并为 8 个部分, 其中 Fr. 1 经反复

硅胶柱色谱及半制备高效液相分离纯化, 得到化合物 **7** (14.9 mg)、**10** (13.4 mg); Fr. 2 经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 纯化, 得到化合物 **2** (22.5 mg)、**4** (18.4 mg)、**5** (16.6 mg)、**6** (29.7 mg)、**8** (13.1 mg); Fr. 3 经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 纯化, 得到化合物 **1** (12.5 mg); Fr. 7 经 Sephadex LH-20 纯化, 得到化合物 **11** (24.7 mg); Fr. 8 经反复硅胶柱色谱 Sephadex LH-20 纯化, 得到化合物 **3** (12.5 mg)、**9** (21.8 mg)、**12** (20.3 mg)、**13** (13.2 mg)、**14** (17.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (甲醇), TLC 用 10% H₂SO₄ 乙醇溶液显紫红色, Libermann-burchard 反应呈阳性。ESI-MS *m/z*: 469.6 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₄₆O₄。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 1.51 (3H, s, H-27), 1.38 (3H, s, H-25), 1.34 (3H, s, H-23), 1.28 (3H, s, H-26), 1.14 (3H, s, H-24), 1.01 (6H, s, H-29, H-30), 6.09 (1H, br s, H-12), 3.41 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-3), 2.65 (1H, s, H-9); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 42.6 (C-1), 28.3 (C-2), 78.1 (C-3), 39.9 (C-4), 55.6 (C-5), 18.1 (C-6), 33.5 (C-7), 46.4 (C-8), 62.4 (C-9), 38.0 (C-10), 200.2 (C-11), 128.3 (C-12), 169.9 (C-13), 44.8 (C-14), 28.5 (C-15), 23.6 (C-16), 49.8 (C-17), 44.2 (C-18), 45.5 (C-19), 31.0 (C-20), 34.2 (C-21), 32.4 (C-22), 28.9 (C-23), 16.7 (C-24), 16.8 (C-25), 19.6 (C-26), 23.6 (C-27), 179.9 (C-28), 33.1 (C-29), 23.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为 3-羟基-11-氧代齐墩果酸。

化合物 **2**: 白色粉末 (甲醇), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254, TLC 用 10% H₂SO₄ 乙醇溶液显紫红色, Libermann-burchard 反应呈阳性。ESI-MS *m/z*: 467.3 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₄₄O₄。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 1.48 (3H, s, H-27), 1.36 (3H, s, H-25), 1.25 (3H, s, H-23), 1.25 (3H, s, H-24), 1.12 (3H, s, H-26), 1.02 (6H, s, H-29, H-30), 6.10 (1H, br s, H-12), 3.42 (1H, dd, *J* = 3.5, 13.5 Hz, H-18), 2.67 (1H, s, H-9), 2.54 (1H, s, H-2 α), 2.75 (1H, s, H-2 β); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 40.1 (C-1), 34.6 (C-2), 216.0 (C-3), 47.9 (C-4), 55.3 (C-5), 19.3 (C-6), 32.6 (C-7), 45.2 (C-8), 61.4 (C-9), 37.4 (C-10), 199.5 (C-11), 128.1 (C-12), 170.5 (C-13), 44.3 (C-14), 28.5 (C-15), 23.6 (C-16), 46.3 (C-17), 42.6 (C-18), 44.8 (C-19), 31.0 (C-20), 34.1 (C-21), 32.3 (C-22), 26.8 (C-23), 21.6 (C-24), 16.0 (C-25), 19.1

(C-26), 23.7 (C-27), 179.9 (C-28), 33.0 (C-29), 23.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为 3, 11-二氧化齐墩果酸。

化合物 **3**: 白色粉末(甲醇), Libermann-burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 773.5 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{41}H_{66}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 1.38 (3H, s, H-23), 1.35 (3H, s, H-27), 1.19 (3H, s, H-25), 1.08 (3H, s, H-30), 1.00 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-24), 0.96 (3H, s, H-26), 6.42 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''), 5.52 (1H, br s, H-12), 4.92 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.86 (1H, m, H-5''), 3.44 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-3), 3.29 (1H, d, J = 13.0 Hz, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 41.9 (C-1), 26.2 (C-2), 88.8 (C-3), 39.0 (C-4), 56.0 (C-5), 18.7 (C-6), 32.7 (C-7), 39.7 (C-8), 48.2 (C-9), 37.2 (C-10), 23.8 (C-11), 122.0 (C-12), 144.3 (C-13), 40.1 (C-14), 28.3 (C-15), 23.9 (C-16), 47.1 (C-17), 42.3 (C-18), 46.3 (C-19), 30.9 (C-20), 34.1 (C-21), 33.3 (C-22), 28.3 (C-23), 17.1 (C-24), 15.7 (C-25), 17.6 (C-26), 26.9 (C-27), 176.6 (C-28), 33.3 (C-29), 23.6 (C-30), 107.8 (C-1'), 95.9 (C-1''), 79.5 (C-5''), 79.1 (C-3''), 78.8 (C-2'), 75.7 (C-2''), 74.3 (C-3'), 71.4 (C-4''), 71.3 (C-4'), 67.3 (C-5'), 62.4 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 3-*O*-木糖-齐墩果酸-28-葡萄糖酯苷。

化合物 **4**: 白色针晶(甲醇), TLC 用 10% H_2SO_4 乙醇溶液显紫红色, Libermann-burchard 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 469.4 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{30}H_{46}O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 5.61 (1H, br s, H-12), 3.69 (2H, s, H-29), 3.51 (1H, dd, J = 3.5, 13.5 Hz, H-18), 2.48 (1H, m, H-2 α), 2.63 (1H, m, H-2 β), 1.35 (3H, s, H-27), 1.31 (3H, s, H-24), 1.22 (3H, s, H-25), 1.11 (3H, s, H-23), 1.09 (3H, s, H-30), 0.99 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 39.2 (C-1), 34.5 (C-2), 216.3 (C-3), 47.5 (C-4), 55.5 (C-5), 19.9 (C-6), 32.8 (C-7), 39.2 (C-8), 47.3 (C-9), 37.1 (C-10), 23.9 (C-11), 122.6 (C-12), 145.2 (C-13), 41.6 (C-14), 28.5 (C-15), 23.9 (C-16), 42.4 (C-17), 41.3 (C-18), 39.8 (C-19), 36.8 (C-20), 29.2 (C-21), 32.7 (C-22), 21.7 (C-23), 26.7 (C-24), 15.1 (C-25), 17.4 (C-26), 26.2 (C-27), 180.4 (C-28), 74.0 (C-29), 19.9 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为 3-氧代-29-羟基齐墩果酸。

化合物 **5**: 白色粉末(甲醇), TLC 用 10% H_2SO_4

乙醇溶液显紫红色, ESI-MS m/z : 495.3 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 3.48 (1H, dd, J = 11.5, 3.5 Hz, H-3), 4.27 (1H, br s, H-12 α), 0.88 (3H, s, H-24), 0.98 (3H, s, H-25), 0.99 (3H, s, H-30), 1.13 (3H, s, H-29), 1.32 (3H, s, H-23), 1.42 (3H, s, H-26), 1.69 (3H, s, H-27); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 39.3 (C-1), 26.7 (C-2), 78.2 (C-3), 38.0 (C-4), 55.9 (C-5), 18.5 (C-6), 33.4 (C-7), 42.9 (C-8), 45.2 (C-9), 37.0 (C-10), 28.8 (C-11), 75.9 (C-12), 91.6 (C-13), 42.8 (C-14), 28.5 (C-15), 21.9 (C-16), 45.1 (C-17), 51.8 (C-18), 39.7 (C-19), 29.5 (C-20), 34.6 (C-21), 28.4 (C-22), 28.3 (C-23), 16.8 (C-24), 16.4 (C-25), 18.9 (C-26), 19.2 (C-27), 179.8 (C-28), 31.8 (C-29), 23.9 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为 3, 12 α -羟基-13 β , 28-内酯齐墩果酸。

化合物 **6**: 白色粉末(甲醇), Libermann-burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, ESI-MS m/z : 919.6 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{47}H_{76}O_{16}$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 1.33, 1.33, 1.26, 1.18, 0.98, 0.96, 0.96 (每个 3H, s, $CH_3 \times 7$); 6.43 (1H, d, J = 8.0 Hz, Glc-1), 4.91 (1H, d, J = 7.5 Hz, Xyl-1), 6.62 (1H, s, Rha-1), 1.79 (3H, d, J = 6.5 Hz, Rha-6), 5.50 (1H, br s, H-12), 3.39 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-3), 3.27 (1H, d, J = 13.0 Hz, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 41.9 (C-1), 26.2 (C-2), 88.6 (C-3), 39.2 (C-4), 56.3 (C-5), 18.7 (C-6), 32.7 (C-7), 39.7 (C-8), 48.2 (C-9), 37.2 (C-10), 23.8 (C-11), 122.3 (C-12), 144.2 (C-13), 40.1 (C-14), 28.2 (C-15), 23.9 (C-16), 47.2 (C-17), 42.3 (C-18), 46.3 (C-19), 30.9 (C-20), 34.2 (C-21), 33.3 (C-22), 28.4 (C-23), 17.2 (C-24), 15.8 (C-25), 17.6 (C-26), 27.0 (C-27), 176.6 (C-28), 33.3 (C-29), 23.6 (C-30), 106.2 (C-1'), 79.7 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.3 (C-4'), 67.1 (C-5'), 102.1 (C-1''), 72.5 (C-2''), 2.7 (C-3''), 74.3 (C-4''), 69.9 (C-5''), 18.8 (C-6''), 95.9 (C-1'), 74.3 (C-2'), 79.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 79.5 (C-5'), 62.4 (C-6')。其氢谱和碳谱数据与化合物 **3** 基本一致, 但核磁和质谱数据均比化合物 **3** 多连接一个鼠李糖, 以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 3-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-木糖-齐墩果酸-28-葡萄糖酯苷。

化合物 **7**: 白色晶体, mp 138~140 $^{\circ}C$, EI-MS m/z : 238.2 $[M]^+$, 分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 6.03 (1H, d, H-6), 2.72 (1H, m, H-11), 1.9~2.4 (10H, m), 1.52 (3H, s, H-14), 1.51

(3H, s, H-15), 1.07 (3H, d, H-12), 1.06 (3H, d, H-13); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 51.4 (C-1), 41.5 (C-2), 23.3 (C-3), 79.7 (C-4), 51.0 (C-5), 123.6 (C-6), 149.0 (C-7), 25.8 (C-8), 43.8 (C-9), 74.2 (C-10), 37.7 (C-11), 21.9 (C-12), 22.1 (C-13), 21.6 (C-14), 22.8 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为愈创木-6(7)-烯-4, 10-二醇。

化合物 **8~14** 均为三萜和甾醇类成分, 其 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据经与文献比较, 分别鉴定为 3 α -乌苏酸 (**8**)^[14]、豆甾醇 (**9**)^[14]、麦角甾 6, 22-二烯 3 β , 5 α , 8 α -三醇 (**10**)^[15]、齐墩果酸-3- O - β -D-吡喃木糖苷 (**11**)^[16]、齐墩果酸-3- O -鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-木糖苷 (**12**)^[16]、3- O -木糖-(1 $\rightarrow$ 3)-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-阿拉伯糖-齐墩果酸-28-葡萄糖酯苷 (**13**)^[16]和齐墩果酸-28- O -葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)-葡萄糖酯苷 (**14**)^[17]。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 刘明生, 陈英杰, 卜月华, 等. 黄花败酱研究进展 [J]. 沈阳药学院学报, 1993, 10(4): 301-304.
- [3] 夏明文, 谭菁菁, 杨琳, 等. 黄花败酱化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(10): 1612-1615.
- [4] 姜泓, 初正云, 王虹霞, 等. 黄花败酱化学成分 [J]. 中草药, 2003, 34(11): 978-980.
- [5] 杨波, 沈德凤, 丁立新, 等. 黄花败酱中酰化新皂苷的分离与鉴定 [J]. 中草药, 2002, 33(8): 685-687.
- [6] 杨波, 付正宗, 张宇, 等. 黄花败酱中新皂苷的分离和鉴定 [J]. 中草药, 2000, 31(1): 1-2.
- [7] Werner S, Nebojsa S, Robert W, *et al.* Complete assignments of ^1H and ^{13}C -NMR resonances of oleanolic acid, 18 α -oleanolic acid, ursolic acid and their 11-oxo derivatives [J]. *Magn Reson Chem*, 2003, 41(8): 636-638.
- [8] Fukuda Y, Yamada T, Wada S, *et al.* Lupane and oleanane triterpenoids from the cones of *Liquidamber styraciflua* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(1): 142-144.
- [9] Carvalho G, Carvalho M, Filho R, *et al.* A triterpenoid saponin isolated from *Lafoensia glyptocarpa* [J]. *Pytochemistry*, 1999, 52(8): 1617-1619.
- [10] Duan H, Takaishi Y, Momota H, *et al.* Triterpenoids from *Tripterygium wilfordii* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(7): 805-810.
- [11] Fu L W, Zhang S J, Li N, *et al.* Three new triterpenes from *Nerium oleander* and biological activity of the isolated compounds [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(2): 198-206.
- [12] Zviadadze L, Dekanosidze G, Dzhikiya D, *et al.* Triterpene glycosides of *Cephalaria gigantea*. II Structure of gigateasides, D and G [J]. *Russ J Bioorg Chem*, 1981, 7(5): 736-740.
- [13] 万文珠, 姜红祥. 没药的化学成分研究 [D]. 济南: 山东大学, 2005.
- [14] 徐静, 魏娉芝, 刘珍伶, 等. 白透骨消化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2009, 29(9): 1898-1903.
- [15] 杨秀平, 贾忠建. 一种败酱科药用植物化学成分及生物活性研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2006.
- [16] 李延芳. 黄花败酱的活性成分研究: 从传统中草药中寻找 PTP1B 的抑制剂 [D]. 南京: 中国药科大学, 2002.
- [17] Jiang D, Gao Q, Tu P, *et al.* Triterpenoid saponins from the fruits of *Akebiae quinata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(5): 595-597.