

## 艾胶算盘子的化学成分研究

杨彩霞, 张正凯, 刘 宁, 魏 斌, 苏小龙

西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730000

**摘 要:** 目的 对艾胶算盘子 *Glochidion lanceolarium* 地上部分进行化学成分研究。方法 采用多种色谱技术进行分离纯化, 通过波谱分析技术鉴定化合物的结构。结果 从艾胶算盘子地上部分得到 8 个羽扇豆烷型三萜和 1 个甾体, 分别鉴定为羽扇豆烷-20(29)-烯-1 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 23-三醇 (1)、算盘子酮 (2)、羽扇豆醇 (3)、3-表羽扇豆醇 (4)、算盘子酮醇 (5)、 $\beta$ -谷甾醇 (6)、羽扇豆烷-20(29)-烯-1 $\beta$ , 3 $\beta$ -二醇 (7)、算盘子二醇 (8)、羽扇豆烷-20(29)-烯-3 $\alpha$ , 23-二醇 (9)。结论 9 个化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 1 为新化合物, 命名为算盘子三醇。

**关键词:** 艾胶算盘子; 羽扇豆烷型三萜; 羽扇豆烷-20(29)-烯-1 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 23-三醇; 算盘子三醇; 算盘子酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)08-1471-04

## Chemical constituents from *Glochidion lanceolarium*

YANG Cai-xia, ZHANG Zheng-kai, LIU Ning, WEI Bin, SU Xiao-long

College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730000, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the aerial parts of *Glochidion lanceolarium*. **Methods** The compounds were isolated by several chromatography technologies. The structures were identified on the basis of physicochemical and spectral data. **Results** Eight lupane triterpenoids and a steroid were isolated from the aerial parts of *G. lanceolarium* and were identified as lup-20(29)-en-1 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 23-triol (1), glochidone (2), lupeol (3), 3-*epi*-lupeol (4), glochidonol (5),  $\beta$ -sitosterol (6), lup-20(29)-en-1 $\beta$ , 3 $\beta$ -diol (7), glochidiol (8), and lup-20(29)-en-3 $\alpha$ , 23-diol (9). **Conclusion** Compounds 1—9 are obtained from *G. lanceolarium* for the first time and compound 1 is a new compound named glochitriol.

**Key words:** *Glochidion lanceolarium* (Roxb.) Voigt; lupane triterpenoid; lup-20(29)-ene-1 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 23-triol; glochitriol; glochidone

艾胶算盘子 *Glochidion lanceolarium* (Roxb.) Voigt 是大戟科算盘子属植物, 为常绿灌木或乔木, 生于海拔 500~1 200 m 山地疏林中或是溪旁灌木丛中<sup>[1]</sup>。近几年从该属植物中报道的新化合物有倍半萜<sup>[2]</sup>、降倍半萜及其苷<sup>[3-4]</sup>、齐墩果烷型三萜及其皂苷<sup>[5-6]</sup>等。对该属植物的药理活性研究发现一些三萜类化合物具有抗肿瘤和细胞毒活性<sup>[7-8]</sup>。本实验对艾胶算盘子地上部位的氯仿部位进行了化学成分研究, 分离得到 9 个化合物, 包括 8 个羽扇豆烷型三萜和 1 个甾体, 分别鉴定为羽扇豆烷-20(29)-烯-1 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 23-三醇 (lup-20(29)-en-1 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 23-triol, 1)、算盘子酮 (glochidone, 2)、羽扇豆醇 (lupeol, 3)、3-表羽扇豆醇 (3-*epi*-lupeol, 4)、算盘子酮醇 (glochidonol, 5)、 $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, 6)、羽扇豆烷-20(29)-烯-1 $\beta$ , 3 $\beta$ -二醇 [lup-20(29)-en-1 $\beta$ , 3 $\beta$ -diol, 7]、算盘子二醇 (glochidiol, 8)、羽扇豆

烷-20(29)-烯-3 $\alpha$ , 23-二醇 [lup-20(29)-en-3 $\alpha$ , 23-diol, 9]。其中化合物 1 是新化合物, 命名为算盘子三醇。

### 1 仪器与试剂

Bruker—DRX—400FT-NMR 核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); Bruker APEX II 质谱仪 (瑞士 Bruker 公司); 薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub>, 柱色谱硅胶 200~300 目, 300~400 目 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 硅胶 (Amersham Pharmacia) 和 MCI 胶 35~50  $\mu$ m (博势生物科技公司)。石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、丙酮均为分析纯。

艾胶算盘子于 2009 年采自云南省勐腊县, 由中国科学院西双版纳热带植物园高级实验师陶国达鉴定为 *Glochidion lanceolarium* (Roxb.) Voigt, 标本 (20090802) 保存于兰州大学天然有机实验室。

### 2 提取与分离

艾胶算盘子地上部分 11 kg, 干燥粉碎, 用 95%

收稿日期: 2012-04-28

作者简介: 杨彩霞 (1976—), 女, 甘肃兰州人, 硕士生导师, 从事天然产物化学研究。Tel: (0931)7971533 E-mail: jiltycx@126.com

网络出版时间: 2012-07-06 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20120706.1740.013.html>

乙醇在 60 °C 水浴中加热提取 3 h, 浓缩, 得粗浸膏 700 g。将浸膏充分分散于水中, 用氯仿萃取得到氯仿部位 (200 g), 氯仿部位用 200~300 目硅胶色谱柱分离, 用石油醚-丙酮 (100:1~0:1) 梯度洗脱, 用薄层色谱检查合并相同部分, 得到 5 个部分 Fr. 1~5。Fr. 2 (40 g) 以石油醚-丙酮 (100:1~30:1) 梯度洗脱, 再用石油醚-醋酸乙酯 (150:1~80:1) 梯度洗脱, 得到化合物 **2** (40 mg)。Fr. 3 (25 g) 用石油醚-丙酮 (100:1~20:1) 梯度洗脱, 再用石油醚-醋酸乙酯 (120:1~20:1) 梯度洗脱, 得到化合物 **3** (21 mg)、**4** (36 mg) 和 **5** (100 mg)。Fr. 4 (70 g) 用 Sephadex LH-20 柱色谱以二氯甲烷-甲醇 (1:1) 为洗脱剂得到 2 部分 Fr. 4-1 和 Fr. 4-2。Fr. 4-2 用石油醚-丙酮 (30:1~0:1) 梯度洗脱得到化合物 **6** (50 mg)、**7** (60 mg)、**8** (38 mg) 和 **9** (45 mg)。Fr. 5 (20 g) 用 Sephadex LH-20 柱色谱以二氯甲烷-甲醇 (1:1) 为洗脱剂得到 2 部分 Fr. 5-1 和 Fr. 5-2。Fr. 5-2 用 MCI

凝胶以甲醇-水 (4:1) 反复洗脱, 再用石油醚-丙酮 (5:1) 反复洗脱纯化得到化合物 **1** (11 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, 紫外灯下无荧光, 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH 溶液显紫红色。由 HR-ESI-MS 得其相对分子质量为 458.715 6, 结合核磁数据确定其分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>, 不饱和度为 6。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 400 (末端双键), 3 043, 1 658, 884。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 0.81 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.94 (3H, s), 1.17 (3H, s), 1.26 (3H, s) 为 5 个特征角甲基信号, 提示该化合物为三萜类化合物。 $\delta$  1.67 (3H, s), 4.67 (1H, s) 和 4.81 (1H, s) 提示分子中有 1 个异丙烯基。结合 <sup>13</sup>C-NMR (表 1) 和 DEPT 谱, 推测该化合物为羽扇豆烷型三萜。经文献检索<sup>[8]</sup>, 该化合物母核的核磁数据和羽扇豆烷-20(29)-烯-3 $\alpha$ , 23-二醇 (化合物 **9**) 基本一致, 比较发现化合物 **1** 较化合物 **9** 多 1 个亚甲基、而少 1 个次甲基; 并且化合物 **1** 的 C-1

表 1 化合物 **1** 的 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据及化合物 **9** 的 <sup>13</sup>C-NMR 数据 (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  
Table 1 <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR data of compound **1** and <sup>13</sup>C-NMR data of compound **9** (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)

| 碳位 | <b>1</b>                                                     |                     | <b>9</b>            |
|----|--------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|
|    | $\delta_{\text{H}}$                                          | $\delta_{\text{C}}$ | $\delta_{\text{C}}$ |
| 1  | 4.45 (1H, t, $J = 7.8$ Hz)                                   | 75.8                | 33.2                |
| 2  | 2.25 (2H, dd, $J = 2.9, 7.8$ Hz)                             | 37.9                | 25.9                |
| 3  | 4.07 (1H, t, $J = 2.7$ Hz)                                   | 76.6                | 77.3                |
| 4  |                                                              | 40.7                | 37.0                |
| 5  | 2.15 (1H, d, $J = 10.6$ Hz)                                  | 51.7                | 51.1                |
| 6  | overlapped                                                   | 18.0                | 18.1                |
| 7  | overlapped                                                   | 34.3                | 33.5                |
| 8  |                                                              | 41.7                | 40.7                |
| 9  | 1.99 (1H, dd, $J = 2.6, 13.9$ Hz)                            | 42.8                | 42.5                |
| 10 |                                                              | 43.8                | 42.8                |
| 11 | 3.08 ( $\beta$ -H, d, $J = 13.8$ Hz; $\alpha$ -H overlapped) | 24.1                | 21.6                |
| 12 | 1.83 ( $\alpha$ -H, d, $J = 13.9$ Hz; $\beta$ -H overlapped) | 25.6                | 27.3                |
| 13 | overlapped                                                   | 38.0                | 38.4                |
| 14 |                                                              | 42.8                | 41.2                |
| 15 | overlapped                                                   | 27.7                | 26.7                |
| 16 | overlapped                                                   | 35.6                | 35.5                |
| 17 |                                                              | 43.0                | 43.3                |
| 18 | overlapped                                                   | 48.3                | 48.5                |
| 19 | 2.43 (1H, td, $J = 5.7, 10.9$ Hz)                            | 47.9                | 47.6                |
| 20 |                                                              | 150.8               | 151.3               |
| 21 | 1.95 ( $\alpha$ -H, d, $J = 8.6$ Hz; $\alpha$ -H overlapped) | 29.7                | 30.2                |
| 22 | overlapped                                                   | 40.0                | 40.3                |
| 23 | 3.69 (1H, d, $J = 10.8$ Hz), 3.88 (1H, d, $J = 10.8$ Hz)     | 71.0                | 71.5                |
| 24 | 0.90 (3H, s)                                                 | 18.0                | 16.8                |
| 25 | 1.28 (3H, s)                                                 | 13.0                | 18.1                |
| 26 | 1.19 (3H, s)                                                 | 16.5                | 16.4                |
| 27 | 0.95 (3H, s)                                                 | 14.6                | 16.2                |
| 28 | 0.83 (3H, s)                                                 | 18.0                | 17.8                |
| 29 | 4.69 (1H, brs), 4.82 (1H, brs)                               | 109.6               | 109.5               |
| 30 | 1.67 (3H, s)                                                 | 19.2                | 19.6                |

和 2 位碳谱、氢谱化学位移相对化合物 **9** 有不同程度的低场移动,而 C-25 的化学位移则向高场发生移动, $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 谱中在低场显示有 3 个连羟基的碳信号。在  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 谱中,  $\delta$  2.25 (2H, dd,  $J=2.9, 7.8$  Hz, H-2) 与  $\delta$  4.07 (1H, t,  $J=2.7$  Hz, H-3), 4.45 (1H, t,  $J=7.8$  Hz, H-1) 相关,故推断该化合物的 C-1 位亚甲基被羟基化。在 HMBC 中,显示 C-1 ( $\delta$  75.8) 和 H-3 ( $\delta$  4.07)、H-2 ( $\delta$  2.25)、25- $\text{CH}_3$  ( $\delta$  1.17) 相关,近一步确认 C-1 位的亚甲基被羟基化。 $^{13}\text{C}$ -NMR 和 DEPT 谱显示在羽扇豆烷-20(29)-烯-3 $\alpha$ , 23-二醇中有 12 个亚甲基、6 个次甲基;而化合物 **1** 中有 11 个亚甲基,其中与杂原子相连的亚甲基 1 个,7 个次甲基,其中与杂原子相连的次甲基 2 个。故初步推断该化合物的母核结构为羽扇豆烷-20(29)-烯-3 $\alpha$ , 23-二醇。在 NOE 差谱试验中,当照射 H-3 时,24- $\text{CH}_3$  有增益,进一步证明该化合物 H-3 处在  $\beta$  位;当照射 H-1 时, H-5 和 H-9 位氢增益,说明 H-1 处在  $\alpha$  位。结合 H-1 的耦合数为 7.8 Hz,确定 H-1 为直立键,则说明羟基处于  $\beta$  位。根据以上波谱数据,确定该化合物为羽扇豆烷-20(29)-烯-1 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 23-三醇(图 1),为 1 个新化合物,命名为算盘子三醇。

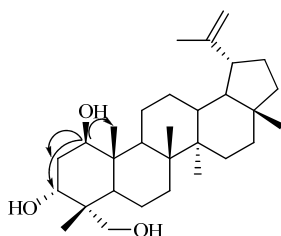


图 1 化合物 **1** 的结构和主要 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound **1**

化合物 **2**: 无色针晶(醋酸乙酯),紫外灯下有强荧光, 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ -EtOH 溶液显红色。分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.10 (1H, d,  $J=10.3$  Hz, H-1), 5.79 (1H, d,  $J=10.2$  Hz, H-2), 4.70 (1H, s, H-29), 4.58 (1H, s, H-29), 1.68, 1.12, 1.10, 1.08, 1.06, 0.95, 0.80 (各 3H, s, 7 $\times$ - $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 159.6 (C-1), 125.1 (C-2), 205.1 (C-3), 39.4 (C-4), 53.4 (C-5), 19.2 (C-6), 33.7 (C-7), 41.8 (C-8), 48.1 (C-9), 44.4 (C-10), 21.4 (C-11), 25.0 (C-12), 38.2 (C-13), 42.9 (C-14), 27.3 (C-15), 35.4 (C-16), 43.0 (C-17), 47.8 (C-18), 44.5 (C-19), 150.4 (C-20), 29.7 (C-21), 39.9 (C-22), 27.8 (C-23), 18.0

(C-24), 14.5 (C-25), 18.9 (C-26), 16.6 (C-27), 19.3 (C-28), 109.6 (C-29), 21.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为算盘子酮。

化合物 **3**: 白色无定形粉末,紫外灯下弱荧光, 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ -EtOH 溶液显紫红色。分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.68 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-29a), 3.75 (1H, s, H-29b), 3.39 (1H, t,  $J=5.2$  Hz, H-3), 1.69, 1.04, 0.97, 0.94, 0.85, 0.83, 0.79 (各 3H, s, 7 $\times$ - $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 20.9 (C-1), 35.7 (C-2), 76.2 (C-3), 37.3 (C-4), 50.2 (C-5), 18.3 (C-6), 33.3 (C-7), 40.1 (C-8), 49.0 (C-9), 43.1 (C-10), 25.2 (C-11), 25.5 (C-12), 37.6 (C-13), 41.1 (C-14), 27.5 (C-15), 34.2 (C-16), 42.9 (C-17), 48.3 (C-18), 48.1 (C-19), 150.9 (C-20), 29.9 (C-21), 38.1 (C-22), 28.4 (C-23), 16.1 (C-24), 14.7 (C-25), 18.1 (C-26), 16.0 (C-27), 19.4 (C-28), 109.4 (C-29), 22.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为羽扇豆醇。

化合物 **4**: 白色无定形粉末,紫外灯下弱荧光, 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ -EtOH 溶液显紫红色。分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.69 (1H, s, H-29), 4.57 (1H, s, H-29), 3.38 (1H, brs, H-3), 0.79 (3H, s, H-23), 0.83, 0.85, 0.94, 0.97, 1.04 和 1.68 (各 3H, s, 7 $\times$ - $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 33.3 (C-1), 25.4 (C-2), 76.3 (C-3), 37.5 (C-4), 49.1 (C-5), 18.3 (C-6), 34.2 (C-7), 41.1 (C-8), 50.3 (C-9), 37.3 (C-10), 20.8 (C-11), 25.16 (C-12), 38.1 (C-13), 43.0 (C-14), 27.4 (C-15), 35.6 (C-16), 42.9 (C-17), 48.3 (C-18), 48.0 (C-19), 151.0 (C-20), 29.9 (C-21), 40.0 (C-22), 28.3 (C-23), 22.2 (C-24), 16.00 (C-25), 15.9 (C-26), 14.7 (C-27), 18.0 (C-28), 109.3 (C-29), 19.3 (C-30) 以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 3-表羽扇豆醇。

化合物 **5**: 白色无定型粉末,紫外灯下无荧光, 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ -EtOH 溶液显紫红色。分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.69 (1H, s, H-29a), 4.57 (1H, s, H-29b), 3.90 (1H, m, H-1), 2.99 (1H, dd,  $J=8.1, 14.3$  Hz, H-2), 2.23 (1H, dd,  $J=3.5, 14.3$  Hz, H-2), 1.69, 1.06, 1.06, 1.04, 0.98, 0.84, 0.81 (各 3H, s, 7 $\times$ - $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 79.7 (C-1), 45.2 (C-2), 216.6 (C-3), 47.3 (C-4), 51.4 (C-5), 19.8 (C-6), 33.0 (C-7), 41.2 (C-8), 50.8 (C-9), 43.1 (C-10), 23.1 (C-11), 25.3 (C-12), 38.1 (C-13), 43.1 (C-14), 27.6 (C-15), 35.6 (C-16), 43.1 (C-17), 48.4 (C-18), 48.1 (C-19), 150.9 (C-20), 29.9 (C-21), 40.1 (C-22), 28.2

(C-23), 16.1 (C-24), 12.1 (C-25), 18.2 (C-26), 14.6 (C-27), 19.4 (C-28), 109.6 (C-29), 19.9 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为算盘子酮醇。

化合物 **6**: 针状晶体, 紫外灯下无荧光, 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH 溶液显紫红色。在多种溶剂体系中薄层色谱 (TLC) 检测, 与 β-谷甾醇对照品的 R<sub>f</sub> 值相同, 故鉴定化合物 **6** 为 β-谷甾醇。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, 紫外灯下无荧光, 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH 溶液显紫红色。分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.68 (1H, s, H-29a), 4.56 (1H, s, H-29b), 3.43 (1H, q, *J* = 11.1, 5.7 Hz, H-1), 3.17 (1H, q, *J* = 9.6, 5.6 Hz, H-3), 1.68, 1.05, 0.96, 0.96, 0.91, 0.80, 0.76 (各 3H, s, 7×-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 78.0 (C-1), 37.0 (C-2), 74.7 (C-3), 37.8 (C-4), 52.1 (C-5), 16.9 (C-6), 33.1 (C-7), 40.3 (C-8), 50.4 (C-9), 42.5 (C-10), 22.8 (C-11), 24.0 (C-12), 36.5 (C-13), 41.9 (C-14), 26.5 (C-15), 34.6 (C-16), 41.9 (C-17), 47.0 (C-18), 46.9 (C-19), 149.8 (C-20), 28.7 (C-21), 38.9 (C-22), 26.8 (C-23), 13.9 (C-24), 10.9 (C-25), 15.2 (C-26), 13.4 (C-27), 17.0 (C-28), 108.4 (C-29), 18.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为羽扇豆烷-20(29)-烯-1β, 3β-二醇。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 紫外灯下无荧光, 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH 溶液显紫红色, 分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.67 (1H, s, H-29a), 4.57 (1H, s, H-29b), 3.79 (1H, dd, *J* = 10.3, 4.1 Hz, H-1), 3.51 (1H, t, *J* = 2.8 Hz, H-3), 1.69, 1.06, 0.98, 0.92, 0.92, 0.84, 0.80 (各 3H, s, 7×-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 76.0 (C-1), 36.5 (C-2), 77.1 (C-3), 37.6 (C-4), 51.4 (C-5), 18.6 (C-6), 34.2 (C-7), 41.8 (C-8), 48.5 (C-9), 43.8 (C-10), 24.0 (C-11), 25.3 (C-12), 37.8 (C-13), 43.1 (C-14), 27.6 (C-15), 35.8 (C-16), 43.1 (C-17), 48.2 (C-18), 47.9 (C-19), 151.0 (C-20), 29.9 (C-21), 40.2 (C-22), 27.8 (C-23), 16.4 (C-24), 11.9 (C-25), 18.2 (C-26), 14.7 (C-27), 19.4 (C-28), 109.6 (C-29), 22.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为算盘子二醇。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, 紫外灯下无荧光, 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH 溶液显紫红色。分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.69 (1H, s, H-29a), 4.57 (1H, s, H-29b), 3.65 (1H, t, *J* = 2.3 Hz, H-3), 3.52 (1H, d, *J* = 11.1 Hz, H-23), 3.35 (1H, d, *J* = 11.3 Hz, H-23), 1.69, 1.05, 0.99, 0.87, 0.80, 0.68 (各 3H, s, 6×

-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 33.1 (C-1), 26.4 (C-2), 77.2 (C-3), 37.1 (C-4), 50.3 (C-5), 18.1 (C-6), 33.9 (C-7), 40.4 (C-8), 42.9 (C-9), 43.1 (C-10), 20.9 (C-11), 27.5 (C-12), 38.1 (C-13), 41.0 (C-14), 25.2 (C-15), 35.7 (C-16), 43.0 (C-17), 48.3 (C-18), 48.1 (C-19), 151.1 (C-20), 29.9 (C-21), 40.1 (C-22), 71.3 (C-23), 14.8 (C-24), 18.1 (C-25), 16.1 (C-26), 16.3 (C-27), 17.8 (C-28), 109.4 (C-29), 19.4 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为羽扇豆烷-20(29)-烯-3α, 23-二醇。

#### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] Xiao H T, Hao X Y, Yang X W, *et al.* Bisabolane-type sesquiterpenoids from the rhizomes of *Glochidion coccineum* [J]. *Helv Chim Acta*, 2007, 90(1): 164-170.
- [3] Otsuka H, Kijima H, Hirata E, *et al.* Glochidionionosides A—D: Megastigmane glucosides from leaves of *Glochidion zeylanicum* (Gaertn) A. Juss [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(3): 286-290.
- [4] Xiao H T, He H P, Peng J, *et al.* Two new triterpenoid saponins from *Glochidion puberum* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(1): 1-5.
- [5] Zhang Z, Fang X, Wang, Y H, *et al.* Puberosides C—E, triterpenoid saponins from *Glochidion puberum* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(9): 838-844.
- [6] Toshio M, Hideo O, Hisashi M, *et al.* Four new ursane-type triterpenes, olibanumols K, L, M, and N, from traditional Egyptian medicine olibanum, the gum-resin of *Boswellia carterii* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2010, 58(11): 1541-1544.
- [7] Reiko T, Yoshitaka K, Shun-ichi W, *et al.* Potential anti-tumor promoting activity of lupane-type triterpenoids from the stem bark of *Glochidion zeylanicum* and *Phyllanthus flexuosus* [J]. *Planta Med*, 2004, 70(12): 1234-1236.
- [8] Hui W H, Lim M. Lupene triterpenoids from *Glochidion eriocarpum* [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15: 561-562.
- [9] Giuseppe S, Maurizio B, Benjamin R, *et al.* Triterpenoids from *Salvia deserta* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(12): 3305-3308.
- [10] Puapairoj P, Naengchomnong W, Kijjoa A, *et al.* Cytotoxic activity of lupane-type triterpenes from *Glochidion sphaerogynum* and *Glochidion eriocarpum* two of which induce apoptosis [J]. *Planta Med*, 2005, 71: 208-213.
- [11] Rashmi S, Dinesh K K. Triterpenoids from *Glochidion heyneanum* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(11): 3575-3578.