

• 化学成分 •

黄背栎化学成分的研究

欧莹宝¹, 魏明杰², 李贺然^{1*}

1. 苏州大学, 江苏 苏州 215123

2. 湖南师范大学, 湖南 长沙 410081

摘要: 目的 研究黄背栎 *Quercus pannosa* 的化学成分。方法 利用硅胶、RP₁₈、高效液相等柱色谱技术对该植物进行分离和纯化, 通过波谱和光谱数据鉴定化合物的结构。结果 从黄背栎 95%乙醇浸出物醋酸乙酯萃取部位中分离得到 8 个化合物, 其中 4 个木脂素类、4 个三萜类化合物, 分别鉴定为 (7 α , 8 β)-3-甲氧基-4', 7-环氧-8, 3'-氧新木脂素-4, 9, 8'-三醇或 (7 β , 8 α)-3-甲氧基-4', 7-环氧-8, 3'-氧新木脂素-4, 9, 8'-三醇 (1)、(7 α , 8 β)-3-甲氧基-4', 7-环氧-8, 3'-氧新木脂素-4, 9, 9'-三醇或 (7 β , 8 α)-3-甲氧基-4', 7-环氧-8, 3'-氧新木脂素-4, 9, 9'-三醇 (2)、(+)-丁香脂素 (3)、(8*R*, 8'*R*)-4, 4'-二羟基-3, 3'-二甲氧基木脂素-7, 7'-二酮 (4)、熊果酸 (5)、齐墩果酸 (6)、马斯里酸 (7)、常春藤皂苷元 (8)。结论 化合物 1 为新的木脂素类化合物, 命名为黄背栎三醇; 其他化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 黄背栎; 黄背栎三醇; (+)-丁香脂素; 齐墩果酸; 常春藤皂苷元; 新木脂素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)14-1872-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.14.002

Chemical constituents of *Quercus pannosa*OU Ying-bao¹, WEI Ming-jie², LI He-ran¹

1. Soochow University, Suzhou 215123, China

2. Hunan Normal University, Changsha 410081, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Quercus pannosa*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatography on silica gel and RP C₁₈ columns, and HPLC, and their structures were assigned on the basis of spectroscopic data.

Results From the ethyl acetate fraction of 95% ethanol extract from *Q. pannosa*, eight compounds were isolated. Among them, four were lignans and other four were triterpenoids. They were identified as rel-(7 α , 8 β)-3-methoxy-4', 7-epoxy-8, 3'-oxyneolignan-4, 9, 8'-triol (1), rel-(7 α , 8 β)-3-methoxy-4', 7-epoxy-8, 3'-oxyneolignan-4, 9, 9'-triol (2), (+)-syringaresinol (3), (8*R*, 8'*R*)-4, 4'-dihydroxy-3, 3'-dimethoxyliane-7, 7'-dione (4), ursolic acid (5), oleanolic acid (6), maslinic acid (7), and hederagenin (8). **Conclusion** Compound 1 is a new lignan, named quercus pannosa-triol. The other compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Quercus pannosa* Hand. -Mazz.; quercus pannosa-triol; (+)-syringaresinol; oleanolic acid; hederagenin; new lignan

黄背栎 *Quercus pannosa* Hand. -Mazz. 系壳斗科 (Fagaceae) 栎属 *Quercus* L. 植物, 产自四川、贵州、云南, 生于海拔 2 500~3 900 m 的山坡栎林或松栎林中, 为西南高山地区组成硬叶常绿栎林的主要树种^[1]; 该属多种植物具有药用价值, 具有清热解毒、收敛止血等功效^[2]。为寻找更多的中药有效成分, 进一步开发我国栎属资源, 本研究对黄背栎 95%乙醇浸出物的醋酸乙酯萃取部分进行了深入

的化学成分研究。通过各种色谱方法, 分离并鉴定了 8 个化合物, 分别鉴定为 (7 α , 8 β)-3-甲氧基-4', 7-环氧-8, 3'-氧新木脂素-4, 9, 8'-三醇或 (7 β , 8 α)-3-甲氧基-4', 7-环氧-8, 3'-氧新木脂素-4, 9, 8'-三醇 [rel-(7 α , 8 β)-3-methoxy-4', 7-epoxy-8, 3'-oxyneolignan-4, 9, 8'-triol, 1]、(7 α , 8 β)-3-甲氧基-4', 7-环氧-8, 3'-氧新木脂素-4, 9, 9'-三醇或 (7 β , 8 α)-3-甲氧基-4', 7-环氧-8, 3'-氧新木脂素-4, 9, 9'-三醇 [rel-(7 α , 8 β)-

收稿日期: 2013-01-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81021062, 20902095)

作者简介: 欧莹宝 (1986—), 女, 湖南衡阳市人, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学成分研究。

Tel: 18229482824 E-mail: ouyingbao2009@163.com

*通信作者 李贺然 Tel: (0512)655882073 E-mail: heranli@suda.edu.cn

methoxy-4', 7-epoxy-8, 3'-oxyneolignan-4, 9, 9'-triol, **2**]、(+)-丁香脂素 [(+)-syringaresinol, **3**]、(8*R*, 8'*R*)-4, 4'-二羟基-3, 3'-二甲氧基木脂素-7, 7'-二酮 [(8*R*, 8'*R*)-4, 4'-dihydroxy-3, 3'-dimethoxylianane-7, 7'-dione, **4**]、熊果酸 (ursolic acid, **5**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **6**)、马斯里酸 (maslinic acid, **7**)、常春藤皂苷元 (hederagenin, **8**)。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为黄背栎三醇, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Shimadzu UV-2550 分光光度计 (日本岛津); Perkin-Elmer 377 光谱仪、Perkin-Elmer 341 旋光计 (美国珀金埃尔默); Bruker AM-400 MHz 核磁共振仪、Bruker Daltonics esquire 3000plus 质谱仪 (美国布鲁克); 柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工厂); C₁₈ 反相柱 (250 目, Merck); MCI 树脂 (CHP20P, 75~150 目, 日本三菱化工厂); Waters Q-TOF Ultima 串联质谱仪、半制备 HPLC 系统: Waters 515 泵, Waters 2487 检测器以及 YMC-Pack ODS-A 柱 (250 mm×10 mm, 5 μm) 和 Waters 1525 泵, Waters 2489 检测器 (美国沃特世); 所用试剂均为分析纯。

黄背栎于 2006 年采自云南西双版纳, 由中国科学院西双版纳热带植物园许又凯教授鉴定为壳斗科栎属植物 *Quercus pannosa* Hand. -Mazz. 的枝叶。

2 提取与分离

将黄背栎枝叶 3.6 kg 粉碎, 室温下用 95%乙醇浸泡 4 次, 乙醇浸出液浓缩得浸膏 320 g。加水 (700 mL) 分散, 用醋酸乙酯 (700 mL×3) 萃取 3 次, 浓缩后得到 130 g。经 D101 大孔树脂 (乙醇-水 30:70、50:50、80:20、95:5) 分离得到 4 部分, 将乙醇-水 80:20 段洗脱物浓缩得 33 g, 将浓缩物经过 MCI 柱粗分得到 4 部分 (A~D), 经过 TLC 鉴定, 化合物主要分布在 C 部分。将 C 部分 (16.0 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (15:1→1:2) 洗脱, 得到 C-1 (4.76 g)、C-2 (4.34 g)。C-1 经过反相柱色谱分离, 甲醇-水 (5:5→10:0) 洗脱, 得到 7 个部分 C-1-1~C-1-7。C-1-1 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (7:1→1:1) 洗脱, 得到 2 个部分 C-1-1-1 和 C-1-1-2。C-1-1-2 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (140:1→20:1) 洗脱, 得到 C-1-1-2-3 部分, 此部分经过高效液相色谱的制备, 得到化合物 **1** (2.5 mg) 和 **2** (1.7 mg)。C-1-2 (0.21 g) 经硅胶柱色谱, 二

氯甲烷-甲醇 (180:1→40:1) 洗脱, 再经制备 HPLC, 得到化合物 **4** (3.6 mg)。C-2 (4.34 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (100:1→10:1) 洗脱, 分成 4 部分 C-2-1~C-2-4。C-2-1 (16.9 mg) 部分经制备 HPLC, 得到化合物 **3** (3.1 mg)。C-1-5 (0.78 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (30:1→4:1) 洗脱, 得到 2 部分 C-1-5-1 和 C-1-5-2, 其中 C-1-5-2 (0.78 g) 经过反复正相柱色谱的分离, 最后通过制备 HPLC, 得到化合物 **7** (3.8 mg) 和 **8** (2.6 mg)。C-1-7 (0.38 g) 经反复硅胶柱色谱, 再经凝胶柱色谱, 最后通过制备 HPLC 分离, 得到化合物 **5** (1.8 mg) 和化合物 **6** (2.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色粉末, EI-MS m/z : 332 [M]⁺, HR-EI-MS m/z : 332.126 4, 分子式为 C₁₈H₂₀O₆, 不饱和度为 9。[α]_D²⁴ + 7.0° (c 0.50, MeOH); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 221, 225, 281; IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 400 (羟基伸缩振动峰), 2 924, 2 852 (甲基伸缩振动峰), 1 603, 1 508, 816 (苯环的相关峰), 故确定其为芳香族化合物。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.95 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.94 (1H, dd, J = 1.6, 8.0 Hz, H-6), 6.92 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2), 6.91 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.85 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 6.77 (1H, dd, J = 1.9, 8.2 Hz, H-6'), 4.92 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-7), 4.02 (1H, ddd, J = 2.9, 4.0, 8.3 Hz, H-8), 3.92 (3H, s, 3-OCH₃), 3.84 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-8'), 3.77 (1H, dd, J = 4.0, 12.4 Hz, H-9a), 3.54 (1H, dd, J = 2.9, 12.4 Hz, H-9b), 2.79 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-7'); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 146.9 (C-3), 146.4 (C-4), 143.8 (C-3'), 141.8 (C-4'), 131.9 (C-1'), 128.0 (C-1), 122.2 (C-6'), 120.8 (C-6), 117.6 (C-2'), 117.0 (C-5'), 114.6 (C-5), 109.5 (C-2), 78.1 (C-8), 76.4 (C-7), 63.7 (C-8'), 61.8 (C-9), 56.0 (3-OCH₃), 38.4 (C-7')。

¹³C-NMR 和 DEPT 谱中显示有 18 个碳, 包括 1 个甲氧基碳 (δ_C 56.0); 3 个亚甲基碳, 其中 2 个连氧 (δ_C 61.8, 63.7); 2 个连氧次甲基碳 (δ_C 76.4, 78.1); 6 个芳香次甲基碳 (δ_C 109.5, 114.6, 117.0, 117.6, 120.8, 122.2); 6 个芳香季碳, 其中 4 个连氧 (δ_C 141.8, 143.8, 146.4, 146.9)。¹H-NMR 中显示 6 个芳香质子信号: δ_H 6.77 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz), 6.85 (1H, d, J = 1.9 Hz), 6.91 (1H, d, J = 8.2 Hz), 6.92 (1H, d, J = 1.6 Hz), 6.94 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz), 6.95 (1H, d, J = 8.0 Hz)。由其耦合常数可知, 存在 2 个

ABC 耦合体系, 且都是 1, 3, 4-三取代苯环, 分别记为苯环 a 和 b。

^1H - ^1H COSY 谱中 δ_{H} 2.79 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-7') 和 δ_{H} 3.84 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-8') 相关, 结合 HSQC 谱, δ_{H} 2.79 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-7') 和 δ_{C} 38.4 (C-7') 相关, δ_{H} 3.84 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-8') 和 δ_{C} 63.7 (C-8') 相关, 由此可推测分子中存在结构片段 A: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 。根据 HMBC 谱, δ_{H} 3.84 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-8') 和 δ_{C} 131.9 (C-1') 相关, δ_{H} 2.79 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-7') 和 δ_{C} 122.2 (C-6'), 117.6 (C-2'), 131.9 (C-1') 相关, 结合 HSQC 谱, 推断片段 A 和苯环 a 相连, 在 1, 3, 4-三取代苯环中, 取代在 1 位。

^1H - ^1H COSY 谱中 δ_{H} 4.02 (1H, ddd, $J = 2.9, 4.0, 8.3$ Hz, H-8) 和 δ_{H} 4.92 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-7), 3.54 (1H, dd, $J = 4.0, 12.4$ Hz, H-9b), 3.77 (1H, dd, $J = 2.9, 12.4$ Hz, H-9a) 相关。结合 HSQC 谱, δ_{H} 4.02 (1H, ddd, $J = 2.9, 4.0, 8.3$ Hz, H-8) 和 δ_{C} 78.1 (C-8) 相关, δ_{H} 4.92 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-7) 和 δ_{C} 76.4 (C-7) 相关, δ_{H} 3.54 (1H, dd, $J = 4.0, 12.4$ Hz, H-9b), 3.77 (1H, dd, $J = 2.9, 12.4$ Hz, H-9a) 均和 δ_{C} 61.8 (C-9) 相关, 推断分子中存在结构片段 B: $-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2\text{OH}$ 。HMBC 谱中, δ_{H} 4.92 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-7) 和 δ_{C} 109.5 (C-2), 120.8 (C-6), 128.0 (C-1) 相

关, 结合 HSQC 谱推断, 片段 B 和苯环 b 相连, 在 1, 3, 4-三取代苯环中, 取代在 1 位。

HMBC 谱中, H-5' (δ_{H} 6.92) 和 C-7 (δ_{C} 76.4) 相关, 结合 HSQC 及 ^1H - ^1H COSY 谱, 推测苯环 a 与片段 B 以如下方式连接: $\text{C}_4-\text{O}-\text{C}_7$, ROESY 谱中 H-5' (δ_{H} 6.92) 和 H-7 (δ_{H} 4.92) 相关, 再次证明了 $\text{C}_4-\text{O}-\text{C}_7$ 和 $\text{C}_3'-\text{O}-\text{C}_8$ 连接方式。

HMBC 谱中, δ_{H} 3.92 (3H, s) 和 δ_{C} 146.9 (C-1) 相关, 结合 HSQC 及 ^1H - ^1H COSY 谱, 在 1, 3, 4-三取代苯环中: δ_{H} 6.92 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.95 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.94 (1H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-6), 推测甲氧基连接在苯环 b 的 3 位, 对照化合物 2 的波谱数据: δ 6.92 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.97 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.95 (1H, dd, $J = 1.8, 8.2$ Hz, H-6), 此连接方式与化合物 2 的取代基位置相符。

^1H -NMR 中, 耦合常数 $J_{\text{H-7}, 8} = 8.3$ Hz, 可以推测 C-7、C-8 位的立体构型是反式, 与文献中报道的反式构型数据相符 ($J_{\text{H-7}, 8} = 8.0$ Hz, C-7, C-8 位为反式构型; $J_{\text{H-7}, 8} = 2.8$ Hz, C-7, C-8 为顺式构型) [3]。且对比已知化合物 2 的光谱数据, 得出化合物 1 的相对构型为 (7 α , 8 β)-3-甲氧基-4', 7-环氧-8, 3'-氧新木脂素-4, 9, 8'-三醇或 (7 β , 8 α)-3-甲氧基-4', 7-环氧-8, 3'-氧新木脂素-4, 9, 8'-三醇, 为一新化合物, 命名为黄背栎三醇。结构见图 1。

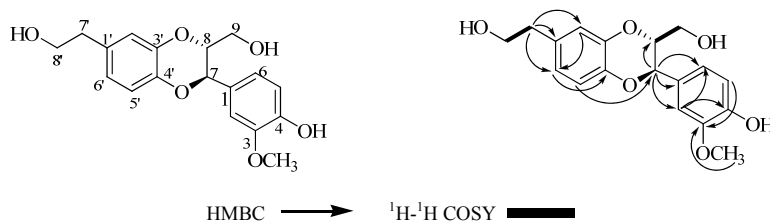


图 1 化合物 1 的主要 HMBC 和 ^1H - ^1H COSY 相关

Fig. 1 Key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlations of compound 1

化合物 2: 黄色油状物, ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.97 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.95 (1H, dd, $J = 1.8, 8.2$ Hz, H-6), 6.92 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.89 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.82 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.73 (1H, dd, $J = 2.0, 8.2$ Hz, H-6'), 4.92 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-7), 4.01 (2H, ddd, $J = 2.8, 4.0, 8.3$ Hz, H-8), 3.92 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.77 (1H, dd, $J = 2.8, 12.3$ Hz, H-9a), 3.67 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9'), 3.54 (1H, dd, $J = 4.0, 12.3$ Hz, H-9b), 2.63 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7'), 1.87 (2H, m, H-8')。以上数据与文献报道一致[4], 故鉴定化合物 2 为 (7 α , 8 β)-3-甲氧基-4', 7-环氧-8, 3'-

氧新木脂素-4, 9, 9'-三醇或 (7 β , 8 α)-3-甲氧基-4', 7-环氧-8, 3'-氧新木脂素-4, 9, 9'-三醇。

化合物 3: 黄色油状物, 分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.58 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6''), 5.51 (2H, s, $2 \times \text{OH}$), 4.73 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-2, 6), 4.27 (2H, dd, $J = 6.9, 9.1$ Hz, H-4b, 8b), 3.90 (6H, s, $2 \times -\text{OCH}_3$), 3.90 (2H, overlapped, H-4a, 8a), 3.09 (2H, m, H-1, 5)。以上数据与文献报道一致[5], 故鉴定化合物 3 为 (+)-丁香脂素。

化合物 4: 棕色油状物, 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 357 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz,

CDCl_3) δ : 7.69 (2H, dd, $J = 1.9, 8.3$ Hz, H-6, 6'), 7.59 (2H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2, 2'), 6.99 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5, 5'), 6.12 (2H, s, $2 \times \text{OH}$), 3.98 (6H, s, $2 \times -\text{OCH}_3$), 3.97~3.99 (2H, overlapped, H-8, 8'), 1.10 (6H, s, $2 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 202.3 (C-7, 7'), 150.5 (C-3, 3'), 146.8 (C-4, 4'), 129.9 (C-1, 1'), 123.9 (C-6, 6'), 113.7 (C-5, 5'), 110.1 (C-2, 2'), 56.3 ($-\text{OCH}_3$), 42.8 (C-8, 8'), 17.7 ($-\text{CH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 (8*R*, 8'*R*)-4, 4'-二羟基-3, 3'-二甲氧基木脂素-7, 7'-二酮。

化合物 **5**: 无色粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 479 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, HR-ESI-MS m/z : 457 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.23 (1H, brt, $J = 3.3$ Hz, H-12), 3.15 (1H, dd, $J = 4.8, 11.0$ Hz, H-3), 2.20 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-18), 1.12 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-30), 0.97 (3H, s, H-23), 0.96 (3H, s, H-25), 0.85 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-29), 0.78 (3H, s, H-26), 0.74 (3H, s, H-24); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 180.2 (C-28), 138.2 (C-13), 125.5 (C-12), 78.3 (C-3), 55.3 (C-5), 52.9 (C-18), 47.0~48.1 (C-9, 17), 41.8 (C-14), 39.4 (C-8), 39.0 (C-19), 39.0 (C-20), 38.6 (C-1), 38.4 (C-4), 36.7 (C-10), 36.7 (C-22), 32.9 (C-7), 30.4 (C-21), 27.8 (C-15), 27.4 (C-23), 26.5 (C-2), 23.9 (C-16), 22.9 (C-11), 22.7 (C-27), 20.2 (C-30), 18.1 (C-6), 16.4 (C-29), 16.2 (C-26), 15.0 (C-24), 14.6 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为熊果酸。

化合物 **6**: 无色粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 479 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, HR-ESI-MS m/z : 455 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.28 (1H, brt, $J = 3.3$ Hz, H-12), 3.49 (1H, s, 3-OH), 3.22 (1H, dd, $J = 3.7, 10.4$ Hz, H-3), 2.82 (1H, dd, $J = 4.2, 14.0$ Hz, H-18), 1.13 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-23), 0.91 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, s, H-29), 0.77 (3H, s, H-24), 0.75 (3H, s, H-26); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.8 (C-13), 122.6 (C-12), 79.0 (C-3), 55.2 (C-5), 47.6 (C-9), 46.5 (C-17), 45.9 (C-19), 41.6 (C-14), 41.0 (C-18), 39.2 (C-8), 38.7 (C-4), 38.4 (C-1), 37.1 (C-10), 33.8 (C-21), 33.1 (C-29), 32.6 (C-7), 32.4 (C-22), 30.7 (C-20), 28.1 (C-23), 27.7 (C-15), 27.2 (C-2), 25.9 (C-27), 23.6 (C-30), 23.4 (C-16), 22.9 (C-11), 18.3 (C-6), 17.1 (C-26), 15.5 (C-24), 15.3 (C-25)。以上数据与文献报

道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为齐墩果酸。

化合物 **7**: 无色粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$, ESI-MS m/z : 495 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.91 (1H, s, $-\text{COOH}$), 5.25 (1H, t, $J = 3.3$ Hz, H-12), 3.62 (1H, dt, $J = 4.4, 9.6$ Hz, H-2), 2.91 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 2.86 (1H, dd, $J = 4.1, 13.9$ Hz, H-18), 1.16 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-23), 1.00 (3H, s, H-30), 0.94 (3H, s, H-25), 0.91 (3H, s, H-29), 0.82 (3H, s, H-24), 0.81 (3H, s, H-26); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 180.5 (C-28), 143.9 (C-13), 122.0 (C-12), 83.0 (C-3), 68.1 (C-2), 55.3 (C-5), 47.6 (C-9), 46.7 (C-1), 46.2 (C-17), 45.8 (C-19), 41.5 (C-14), 41.3 (C-18), 39.2 (C-8), 39.1 (C-4), 37.8 (C-10), 33.5 (C-21), 32.5 (C-7), 32.4 (C-22), 32.2 (C-29), 30.2 (C-20), 27.9 (C-23), 27.4 (C-15), 25.0 (C-27), 23.2 (C-16), 22.6 (C-11), 22.6 (C-30), 18.2 (C-6), 16.3 (C-26), 16.1 (C-24), 15.7 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为马斯里酸。

化合物 **8**: 无色粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$, ESI-MS m/z : 495 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.23 (1H, brt, $J = 3.5$ Hz, H-12), 3.59 (1H, dd, $J = 4.1, 9.6$ Hz, H-3), 3.51 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-23a), 2.84 (1H, dd, $J = 4.1, 13.9$ Hz, H-18), 1.16 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-30), 0.92 (3H, s, H-25), 0.88 (3H, s, H-29), 0.81 (3H, s, H-24), 0.68 (3H, s, H-26); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 145.3 (C-13), 123.3 (C-12), 73.5 (C-3), 67.1 (C-23), 49.9 (C-5), 48.2 (C-9), 47.7 (C-17), 47.3 (C-19), 43.3 (C-4), 43.0 (C-14), 42.8 (C-18), 40.5 (C-8), 39.5 (C-1), 37.9 (C-10), 34.9 (C-21), 33.9 (C-7), 33.6 (C-29), 33.5 (C-22), 31.6 (C-20), 28.9 (C-15), 27.4 (C-2), 26.5 (C-27), 24.5 (C-16), 24.1 (C-11), 24.0 (C-30), 19.1 (C-6), 17.8 (C-26), 16.3 (C-25), 12.7 (C-24)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为常春藤皂苷元。

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, 1998.
- [2] 吴征镒. 新华本草纲要 (第三册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [3] Fang J M, Lee C K, Cheng Y S. Lignans from leaves of *Juniperus chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10):

- 3659-3661.
- [4] Seca A M L, Silva A M S. A new 4', 7-epoxy-8, 3'-oxyneolignan from the acetone extract of *Juniperus brevifolia* leaves [J]. *Phytochem Lett*, 2010, 3(3): 126-128.
- [5] Zhao G, Hui Y, Rupprecht J K, *et al.* Additional bioactive compounds and trilobacin, a novel highly cytotoxic acetogenin, from the bark of *Asimina triloba* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(3): 347-356.
- [6] Yamauchi S, Masuda T, Sugahara T, *et al.* Antioxidant activity of butane type lignans, secoisolariciresinol, dihydroguaiaretic acid, and 7, 7'-oxodihydroguaiaretic acid [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2008, 72(11): 2981-2986.
- [7] Thanakijcharoenpath W, Theanphong O. Triterpenoids from the stem of *Diospyros glandulosa* [J]. *Thai J Pharm Sci*, 2007, 31: 1-8.
- [8] Stiti N, Hartmann M A. Nonsterol triterpenoids as major constituents of *Olea europaea* [J]. *J Lipids*, 2012, 10: 1155-1167.
- [9] Kizu H, Tomimori T. Studies on the constituents of *Clematis* species. V. On the saponins of the root of *Clematis chinensis* Osbeck. (5) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(9): 3340-3346.