

## 黑面神根部化学成分的研究

林理根<sup>1,2\*</sup>, 柯昌强<sup>1</sup>, 叶 阳<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院上海药物研究所 新药研究国家重点实验室, 上海 201203

2. 澳门大学 中华医药研究院 中药质量研究国家重点实验室, 澳门 中国

**摘要:** 目的 研究山漆茎属植物黑面神 *Breynia fruticosa* 根的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 等色谱方法进行分离纯化, 应用 NMR 等方法鉴定结构。结果 从黑面神根 95%乙醇冷浸液的醋酸乙酯部位分离鉴定了 13 个化合物, 其中包括 4 个三萜类化合物: 无羁萜 (1)、木栓醇 (2)、羽扇烯酮 (3) 和算盘子二醇 (4); 3 个甾醇类化合物:  $\beta$ -谷甾醇 (5)、豆甾烷-3 $\beta$ , 6 $\beta$ -二醇 (6) 和  $\beta$ -sitosterylglucoside-6'-octadecanoate (7); 2 个脑苷类化合物: 1-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(2S, 3R, 4E, 8Z)-2-[(2-hydroxyoctadecanoyl) amido]-4, 8-octadecadiene-1, 3-diol (8) 和 1-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(2S, 3S, 4R, 8Z)-2-[(2R)-2-hydroxypentacosanoylamino]-8-octadecene-1, 3, 4-triol (9); 4 个其他类化合物: (-)-表儿茶素 (10)、 $\epsilon$ -己内酯 (11)、aviculin (12) 和香草醛 (13)。结论 化合物 3、4、6~9 和 11 为首次从山漆茎属植物中分离得到, 其中化合物 11 为首次从天然产物中分离得到。

**关键词:** 山漆茎属; 黑面神; 算盘子二醇; 豆甾烷-3 $\beta$ , 6 $\beta$ -二醇;  $\epsilon$ -己内酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)22-3119-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.22.005

## Chemical constituents from roots of *Breynia fruticosa*

LIN Li-gen<sup>1,2</sup>, KE Chang-qiang<sup>1</sup>, YE Yang<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Drug Research, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China

2. State Key Laboratory of Quality Research in Chinese Medicines, Institute of Chinese Medical Sciences, University of Macau, Macau, China

**Abstract:** **Objective** To study the chemical constituents from the roots of *Breynia fruticosa*. **Methods** The compounds were isolated by comprehensive column chromatography, and the structures were elucidated by spectral methods. **Results** Thirteen compounds were isolated and elucidated, including four triterpenoids, friedelin (1), friedelinol (2), lupenone (3), and glochidiol (4); three steroids, including  $\beta$ -sitosterol (5), stigmastane-3 $\beta$ , 6 $\beta$ -diol (6), and  $\beta$ -sitosterylglucoside-6'-octadecanoate (7); two cerebrosides, including 1-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(2S, 3R, 4E, 8Z)-2-[(2-hydroxyoctadecanoyl) amido]-4, 8-octadecadiene-1, 3-diol (8) and 1-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(2S, 3S, 4R, 8Z)-2-[(2R)-2-hydroxypentacosanoylamino]-8-octadecene-1, 3, 4-triol (9); and four other compounds, including (-)-epicatechin (10),  $\epsilon$ -caprolactone (11), aviculin (12), and vanillin (13). **Conclusion** Compounds 3, 4, 6~9, and 11 are isolated from the plant of *Breynia* J. R. et G. Forst. nom. cons. for the first time, and compound 11 is isolated from the natural product for the first time.

**Key words:** *Breynia* J. R. et G. Forst. nom. cons.; *Breynia fruticosa* (Linn.) Hook. f.; glochidiol; stigmastane-3 $\beta$ , 6 $\beta$ -diol;  $\epsilon$ -caprolactone

黑面神 *Breynia fruticosa* (Linn.) Hook. f. 为大戟科山漆茎属植物, 异名黑面叶、鬼划符、七日晕、狗脚利、蚊惊树、夜兰等<sup>[1]</sup>。黑面神分布于福建、广东、广西、贵州、海南、四川、云南、台湾和浙

江, 其根和枝叶均可入药, 用于祛风、清热、散瘀、清肿、治疗头面热毒、扁桃体炎、热泻、漆疮<sup>[1]</sup>。现代药理学研究证明其具有抗肿瘤、抗病毒的活性, 以及调血脂的作用<sup>[2]</sup>。尽管黑面神具有广泛的生物

收稿日期: 2013-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30123005); 科技部基金资助项目 (2004CB518902); 澳门大学基金资助项目 (SRG2013-00038-ICMS-QRCM)

作者简介: 林理根 (1979—), 男, 浙江台州人, 澳门大学助理教授, 研究方向为天然产物化学。

\*通信作者 林理根 Tel: (853)83974873 E-mail: LigenL@umac.mo

叶 阳 Tel: (021)20806726 E-mail: yyec@mail.shcnc.ac.cn

活性,但是对于黑面神化学成分的研究报道很少,目前文献报道的化学成分有鞣质、酚类、三萜类、黄酮和一类含硫的糖苷类化合物<sup>[3-7]</sup>,大部分都是从枝叶或者地上部分分离得到的,对黑面神根部化学成分的研究只有一篇文献报道<sup>[6]</sup>。为了进一步更加合理地利用黑面神这一药用资源,为黑面神的合理用药提供依据,揭示黑面神的药用物质基础,本实验对黑面神根部的化学成分进行了系统研究,通过各种色谱技术分离得到13个化合物,经波谱方法分别鉴定为无羁萜(friedelin, **1**)、木栓醇(friedelinol, **2**)、羽扇烯酮(lupenone, **3**)、算盘子二醇(glochidiol, **4**)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, **5**)、豆甾烷-3 $\beta$ , 6 $\beta$ -二醇(stigmastane-3 $\beta$ , 6 $\beta$ -diol, **6**)、 $\beta$ -sitosterylglucoside-6'-octadecanoate (**7**)、1-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(2*S*, 3*R*, 4*E*, 8*Z*)-2-[(2-hydroxyl-octadecanoyl) amido]-4, 8-octadecadiene-1, 3-diol (**8**)、1-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(2*S*, 3*S*, 4*R*, 8*Z*)-2-[(2*R*)-2-hydroxypentacosanoyl-amino]-8-octadecene-1, 3, 4-triol (**9**)、(-)-表儿茶素[(-)-epicatechin, **10**]、 $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon$ -caprolactone, **11**)、aviculin (**12**)和香草醛(vanillin, **13**)。化合物**3**、**4**、**6**~**9**和**11**为首次从山漆茎属植物中分离得到,其中化合物**11**为首次从天然产物中分离得到。

### 1 仪器与材料

三用紫外分析仪:ZF—I(上海顾村电光仪器厂);高效液相色谱仪:Waters 2690 色谱进样器, Water2487 双波长紫外检测器, Waters 996 二极管阵列紫外检测器 Millinium2000 色谱工作站, 色谱柱:SYM 对称柱 Merck (150 mm $\times$ 3.9 mm, 5  $\mu$ m);核磁共振波谱仪:Bruker AM—400;质谱仪:MAT—95, MAT—77 型质谱仪(Finnigan 公司), LCQ DECA 型质谱仪(Thermo 公司), APEX 型质谱仪(Bruker 公司)。硅胶 H(化学纯, 青岛海洋化工有限公司);硅胶 GF254(烟台汇友公司);大孔树脂(AB-8), 聚酰胺(LSA-20)(上海摩速科学器材有限公司)。

药材于2003年11月采自广西南宁,经中国科学院上海药物所沈金贵教授鉴定为黑面神 *Breynia fruticosa* (Linn.) Hook. f. 的根。

### 2 提取与分离

黑面神根 9.075 kg, 粉碎, 95%工业酒精 25 L 在室温下浸泡 3 次, 每次 48 h, 合并溶液, 减压浓缩后得到浸膏 435 g。重新分散于 3 L 水-甲醇(5:1)中, 得到的混悬液依次用 1 L 石油醚、1 L 醋酸乙酯和 1 L 正丁醇萃取 3 次, 分别得到石油醚部位

(32.43 g)、醋酸乙酯部位(15.03 g)、正丁醇部位(260 g)和水部位(120 g)。醋酸乙酯部位(14 g)经过硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(49:1~0:1)梯度洗脱, 得到 10 个组分, 然后使用各种分离方法, 包括硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、聚酰胺柱色谱、大孔树脂柱色谱和制备薄层色谱等, 从组分 B 分离得到化合物 **1** (231 mg)、**2** (56 mg)、**3** (33 mg)、**5** (870 mg) 和 **6** (17 mg); 从组分 E 分离得到化合物 **13** (21 mg); 从组分 G 分离得到化合物 **4** (28 mg) 和 **7** (23 mg); 从组分 H 分离得到化合物 **10** (33 mg); 从组分 J 分离得到化合物 **8** (40 mg)、**9** (12 mg)、**11** (86 mg) 和 **12** (58 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针状晶体(氯仿), 硫酸-香兰醛显色为蓝紫色, 说明该化合物为三萜类化合物。EI-MS  $m/z$ : 426, 411, 341, 273。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.96 (1H, m, H-1 $\alpha$ ), 2.39 (1H, m, H-2 $\alpha$ ), 0.86 (3H, d,  $J$  = 7.8 Hz, 23-CH<sub>3</sub>), 0.71 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.85 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 1.00 (6H, s, 26, 27-CH<sub>3</sub>), 1.17 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>), 1.08 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 22.3 (C-1), 41.5 (C-2), 213.2 (C-3), 58.2 (C-4), 42.1 (C-5), 41.3 (C-6), 18.2 (C-7), 53.1 (C-8), 37.5 (C-9), 59.5 (C-10), 35.6 (C-11), 30.5 (C-12), 39.7 (C-13), 38.3 (C-14), 32.8 (C-15), 36.0 (C-16), 29.9 (C-17), 42.8 (C-18), 35.4 (C-19), 28.2 (C-20), 32.4 (C-21), 39.2 (C-22), 6.8 (C-23), 14.7 (C-24), 17.9 (C-25), 20.3 (C-26), 18.7 (C-27), 32.1 (C-28), 35.0 (C-29), 31.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为无羁萜。

化合物 **2**: 无色片状晶体(丙酮), 硫酸-香兰醛显色为蓝紫色, 说明该化合物为三萜类化合物。EI-MS  $m/z$ : 428, 276, 249。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.13 (1H, m, H-3), 1.18 (3H, d,  $J$  = 7.2 Hz, 23-CH<sub>3</sub>), 0.87 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.88 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 0.99 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 1.00 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>), 1.05 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 0.72 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 16.3 (C-1), 35.5 (C-2), 73.2 (C-3), 49.5 (C-4), 38.1 (C-5), 42.3 (C-6), 18.2 (C-7), 53.7 (C-8), 37.5 (C-9), 61.8 (C-10), 35.6 (C-11), 31.1 (C-12), 39.7 (C-13), 38.9 (C-14), 32.8 (C-15), 36.6 (C-16), 29.9 (C-17), 43.2 (C-18), 35.8 (C-19), 28.7 (C-20), 33.4 (C-21), 40.2 (C-22),

12.0 (C-23), 16.7 (C-24), 18.9 (C-25), 20.6 (C-26), 18.9 (C-27), 32.6 (C-28), 32.3 (C-29), 35.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为木栓醇。

化合物 **3**: 无色片状晶体 (丙酮), 硫酸-香兰醛显色为蓝紫色, 说明该化合物为三萜类化合物。EI-MS  $m/z$ : 424, 383。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.09 (3H, s, 23-CH<sub>3</sub>), 1.07 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.94 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 1.12 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 0.97 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 0.82 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>), 4.58 (1H, brs, H-29a), 4.65 (1H, brs, H-29b), 1.72 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 39.6 (C-1), 34.5 (C-2), 218.2 (C-3), 47.5 (C-4), 55.1 (C-5), 27.0 (C-23), 21.7 (C-24), 15.9 (C-25), 15.6 (C-26), 13.9 (C-27), 18.0 (C-28), 109.3 (C-29), 19.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为羽扇烯酮。

化合物 **4**: 白色无定型粉末 (氯仿), 硫酸-香兰醛显色为蓝紫色, 说明该化合物为三萜类化合物。EI-MS  $m/z$ : 442, 426, 248。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.77 (1H, m H-1), 3.50 (1H, m H-3), 4.67 (1H, d,  $J = 1.0$  Hz, H-29), 4.54 (1H, d,  $J = 1.0$  Hz, H-29), 1.67 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 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 **4** 为算盘子二醇。

化合物 **6**: 无色针晶 (石油醚-丙酮), EI-MS  $m/z$ : 432, 400, 291, 232。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.66 (1H, m H-3), 3.80 (1H, m H-6), 0.69 (3H, s 18-CH<sub>3</sub>), 1.05 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 0.90 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0.84 (6H, m, 26, 27-CH<sub>3</sub>), 0.86 (3H, t,  $J = 7.0$  Hz, 29-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 72.0 (C-3), 72.4 (C-6), 12.0 (C-18), 15.9 (C-19), 18.6 (C-21), 19.8 (C-26), 18.8 (C-27), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为豆甾烷-3 $\beta$ , 6 $\beta$ -二醇。

化合物 **7**: 白色无定型粉末 (氯仿)。ESI-MS  $m/z$ : 865 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.37 (1H, m, H-3), 3.50~4.37 (6H, m, H-1'~6'), 5.34 (1H, m, H-6), 0.67 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,

CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 79.7 (C-3), 140.4 (C-5), 122.6 (C-6), 12.0 (C-18), 14.1 (C-19), 18.8 (C-21), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 11.9 (C-29), 101.3 (C-1'), 73.3 (C-2'), 73.7 (C-3'), 76.3 (C-4'), 70.6 (C-5'), 101.3 (C-1'), 174.3 (C-1'')。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为  $\beta$ -sitosterylglucoside-6'-octadecanoate。

化合物 **8**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 764 [M+Na]<sup>+</sup>, 742 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 4.10 (1H, dd,  $J = 10.1, 5.2$  Hz, H-1 $\alpha$ ), 3.70 (1H, dd,  $J = 10.1, 3.8$  Hz, H-1 $\beta$ ), 3.98 (1H, m, H-2), 5.47 (1H, dd,  $J = 15.5, 7.6$  Hz, H-4), 5.72 (1H, m, H-5), 5.42 (2H, m, H-8, 9), 4.26 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1''), 3.19 (1H, dd,  $J = 9.0, 8.0$  Hz, H-2''), 3.35 (1H, m, H-3''), 3.30 (2H, m, H-4'', 5''), 3.86 (1H, dd,  $J = 12.0, 2.8$  Hz, H-6'' $\alpha$ ), 3.67 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.8$  Hz, H-6'' $\beta$ ), 3.98 (1H, dd,  $J = 8.0, 4.2$  Hz, H-2'), 0.90 (6H, m, 18, 18'-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 69.7 (C-1), 54.6 (C-2), 73.0 (C-3), 130.7 (C-4), 134.5 (C-5), 132.0 (C-8), 131.2 (C-9), 104.7 (C-1''), 75.5 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.6 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.7 (C-6''), 177.3 (C-1'), 72.8 (C-2'), 36.2 (C-3'), 14.5 (C-18, 18')。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 1-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(2*S*, 3*R*, 4*E*, 8*Z*)-2-[(2-hydroxyoctadecanoyl) amido]-4, 8-octadecadiene-1, 3-diol。

化合物 **9**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 880 [M+Na]<sup>+</sup>, 858 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 4.68 (1H, dd,  $J = 10.7, 6.0$  Hz, H-1 $\alpha$ ), 4.49 (1H, dd,  $J = 10.7, 4.8$  Hz, H-1 $\beta$ ), 5.24 (H, m, H-2), 4.26 (1H, dd,  $J = 10.4, 5.1$  Hz, H-3), 4.15 (3H, m, H-4, H-3'', H-4''), 5.46 (2H, m, H-8, 9), 4.93 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1''), 3.97 (1H, m, H-2''), 3.85 (1H, m, H-5''), 4.46 (1H, m, H-6'' $\alpha$ ), 4.31 (1H, m, H-6'' $\beta$ ), 4.54 (1H, m, H-2'), 0.86 (6H, m, 18, 25'-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 70.7 (C-1), 51.6 (C-2), 76.0 (C-3), 72 (C-4), 134.5 (C-5), 131.0 (C-8), 130.2 (C-9), 105.7 (C-1''), 75.1 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.6 (C-4''), 78.3 (C-5''), 62.7 (C-6''), 175.6 (C-1'), 72.8 (C-2'), 35.5 (C-3'), 14.5 (CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 1-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(2*S*, 3*S*, 4*R*, 8*Z*)-2-[(2*R*)-2-hydroxypentacosanoylamino]-8-octadecene-1, 3, 4-triol。

化合物 **10**: 棕色无定型粉末 (甲醇), EI-MS  $m/z$ :

426, 411, 341, 273。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 4.82 (1H, m, H-2), 4.16 (1H, m, H-3 $\alpha$ ), 2.85 (1H, dd,  $J$  = 16.8, 4.5 Hz, H-4 $\alpha$ ), 2.72 (1H, dd,  $J$  = 16.8, 3.2 Hz, H-4 $\beta$ ), 5.90 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-6), 5.98 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-8), 6.90 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2'), 6.74 (1H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-5'), 6.79 (1H, dd,  $J$  = 2.0, 8.1 Hz, H-6'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 79.7 (C-2), 67.5 (C-3), 29.0 (C-4), 158.2 (C-5), 96.6 (C-6), 157.8 (C-7), 96.4 (C-8), 157.4 (C-9), 132.0 (C-1'), 116.3 (C-2'), 146.0 (C-3'), 146.4 (C-4'), 115.3 (C-5'), 120.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[3]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 (-)-表儿茶素。

化合物 **11**: 无色油状物(甲醇), EI-MS  $m/z$ : 114。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 2.14 (2H, t,  $J$  = 12.0 Hz, H-2), 1.48 (2H, m H-3), 1.59 (2H, m H-4), 1.29 (2H, m H-5), 3.14 (2H, t,  $J$  = 7.0 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 174.0 (C-1), 35.7 (C-2), 25.5 (C-3), 31.0 (C-4), 31.2 (C-5), 68.6 (C-6)。与环己内酯对照品共薄层, R<sub>f</sub> 值一致。参考以上数据, 鉴定化合物 **11** 为环己内酯,

化合物 **12**: 白色无定型粉末(甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 507 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.64 (1H, s H-2), 6.15 (1H, s H-5), 6.76 (1H, d,  $J$  = 2.2 Hz, H-2'), 6.80 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-5'), 6.62 (1H, dd,  $J$  = 8.2, 2.1 Hz, H-6'), 3.85 (1H, d,  $J$  = 10.5 Hz, H-7'), 4.60 (1H, s, H-1''), 3.87 (1H, m, H-2''), 3.76~3.80 (6H, s, 3, 3'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 128.7 (C-1), 112.7 (C-2), 148.5 (C-3), 146.0 (C-4), 117.2 (C-5), 137.6 (C-6), 33.6 (C-7), 39.4 (C-8), 67.4 (C-9), 56.7 (3-OCH<sub>3</sub>), 134.0 (C-1'), 113.6 (C-2'), 146.0 (C-3'), 145.4 (C-4'), 115.3 (C-5'), 123.0 (C-6'), 45.0 (C-7'), 48.0 (C-8'), 67.5 (C-9'), 56.4 (3'-OCH<sub>3</sub>), 101.5 (C-1''), 72.2 (C-2''), 72.8 (C-3''), 74.0 (C-4''), 69.5 (C-5''), 18.5 (C-6'')。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为 aviculin。

通过波谱数据的比对, 包括质谱, <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR, 化合物 **5** 和 **13** 分别被鉴定为  $\beta$ -谷甾醇和香草醛。

#### 参考文献

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典 (下册) [M]. 上海: 上海科

学技术出版社, 1986.

- [2] Katsuhiko O, Hideo N, Meng Z M, *et al.* Differential inhibitory effects of various herb extracts on the activities of reverse transcriptase and various deoxyribonucleic acid (DNA) polymerases [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(7): 1810-1812.
- [3] Fu G M, Yu B Y, Zhu D N. Study on chemical constituents from *Breynia fruticosa* [J]. *J China Pharm Univ*, 2004, 35(2): 114-116.
- [4] Meng D H, Chen W L, Zhao W M. Sulfur-containing spiroketak glycosides from *Breynia fruticosa* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(5): 824-829.
- [5] Meng D H, Wu J, Zhao W M. Glycosides from *Breynia fruticosa* and *Breynia rostrata* [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(2): 325-331.
- [6] Liu Y P, Cai X H, Feng T, *et al.* Triterpene and sterol derivatives from the roots of *Breynia fruticosa* [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(5): 1161-1168.
- [7] 闫 玮, 刘建利, 张广江, 等. 黑面神化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(增刊): 100-102.
- [8] 李路军, 杜 鹏, 张 鹏, 等. 榕叶冬青叶的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2013, 44(5): 519-523.
- [9] 胡 婷, 李 军, 屠鹏飞. 布渣叶的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(5): 844-846.
- [10] Hisham A, Kumar G J, Fujimoto Y, *et al.* Salacianone and salacianil, tow triterpenes from *Salacia beddomei* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(4): 1227-1231.
- [11] Rashmi S, Dinesh K K. Triterpenoids from *Glochidion heyneanum* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(11): 3575-3578.
- [12] Pierre L, Andre G, Stephane G, *et al.* Formation of modified fatty acids and oxyphytosterols during refining of low erucic acid rapeseed oil [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(15): 4284-4290.
- [13] Khanfar M, Sabri S S, Zarga M A, *et al.* The chemical constituents of *Capparis spinosa* of Jordanian origin [J]. *Nat Prod Res*, 2003, 17(1): 9-14.
- [14] Jung J H, Lee C O, Kim Y C, *et al.* New bioactive cerebrosides from *Arisaema amurense* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(3): 319-322.
- [15] Kang S S, Kim J S, Son K H, *et al.* Cyclooxygenase-2 inhibitory cerebrosides from *Phytolacca Radix* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(3): 321-323.
- [16] Kim H J, Woo E R, Park H. A novel lignan and flavonoids from *Polygonum aviculare* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(5): 581-584.