

黑刺蒺藜根茎中蒽醌类化学成分的研究

张 旻^{1,2}, 王 琪¹, 许 静¹, 陈 涛², 孙 伟³, 张存莉^{1*}, 冯世秀^{2*}

1. 西北农林科技大学生命科学学院, 陕西 杨凌 712100

2. 深圳市中科院仙湖植物园 深圳市亚热带植物多样性重点实验室, 广东 深圳 518004

3. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700

摘要: 目的 对黑刺蒺藜 *Smilax scobinicaulis* 根茎的化学成分进行研究。方法 运用硅胶、Sephadex LH-20 凝胶和 MCI Gel 等柱色谱方法进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从黑刺蒺藜 70%乙醇提取物的石油醚和醋酸乙酯萃取部位分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为芦荟大黄素 (1)、甲基异茜草素-1-甲醚 (2)、1, 3, 6, 8-四羟基蒽醌 (3)、大黄素 (4)、8-羟基-1-甲氧基-3-甲基蒽醌 (5)、大黄酚 (6)、多花二醌 A (7)、多花二醌 C (8)、24-乙基胆甾-4-烯-3, 6-二酮 (9)、5 α , 8 α -过氧化麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇 (10)、(22E, 24R)-24-甲基-5 α -胆甾-7, 22-二烯-3 β , 5, 6 β -三醇 (11)、missourin (12)、齐墩果酸 (13)。结论 化合物 1~13 均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 1~3 和 5~13 为首次从蒺藜属植物中分离得到。

关键词: 黑刺蒺藜; 芦荟大黄素; 1, 3, 6, 8-四羟基蒽醌; 大黄酚; 24-乙基胆甾-4-烯-3, 6-二酮; 多花二醌 A; 齐墩果酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)08-1047-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.08.002

Anthraquinone compounds from rhizome of *Smilax scobinicaulis*

ZHANG Min^{1,2}, WANG Qi¹, XU Jing¹, CHEN Tao², SUN Wei³, ZHANG Cun-li¹, FENG Shi-xiu²

1. College of Life Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China

2. Key Laboratory of Southern Subtropical Plant Diversity, Shenzhen Fairy Lake Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518004, China

3. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the petroleum ether and ethyl-acetate soluble extract from the rhizome of *Smilax scobinicaulis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, MCI gel column chromatography, etc. The structures of the isolated compounds were identified by physicochemical property and spectroscopic methods including ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and MS spectra. **Results** Thirteen compounds were identified as aloë-emodin (1), rubiadin-1-methylether (2), 1, 3, 6, 8-tetrahydroxy-9, 10-anthraquinone (3), emodin (4), 8-hydroxy-1-methoxy-3-methyl-9, 10-anthraquinone (5), chrysophanol (6), floribundiquinone A (7), floribundiquinone C (8), 24-ethylcholest-4-ene-3, 6-dione (9), 3 β -hydroxy-5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 22-diene (10), (22E, 24R)-24-methyl-5 α -cholesta-7, 22-diene-3 β , 5, 6 β -triol (11), 6 α -hydroxy-A-neo-germmacer-22(29)-en-30-oic (missourin) (12), and oleanolic acid (13). **Conclusion** Compounds 1—13 are all isolated from this plant for the first time, Compounds 1—3 and 5—13 are isolated from the plants of genus *Smilax* L. for the first time.

Key words: *Smilax scobinicaulis* C. H. Wright; aloë-emodin; 1, 3, 6, 8-tetrahydroxy-9, 10-anthraquinone; chrysophanol; 24-ethylcholest-4-ene-3, 6-dione; floribundiquinone A; oleanolic acid

黑刺蒺藜 *Smilax scobinicaulis* C. H. Wright 为百合科 (Liliaceae) 蒺藜属 *Smilax* L. 藤本植物, 具有抗菌、抗氧化、活血解毒、增强免疫、镇痛等多种

功效^[1], 尤其根茎部位的脂溶性成分具有明显的抗菌活性^[2]。本课题组对黑刺蒺藜化学成分的前期研究以醋酸乙酯和正丁醇萃取部分为主, 包括甾体、

收稿日期: 2014-01-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31070540); 深圳市科技创新委项目 (JCYJ201206153136998)

作者简介: 张 旻, 女, 在读硕士, 研究方向为天然产物化学。

*通信作者 张存莉 Tel: (029)87092262 E-mail: cunli_zhang@nwsuaf.edu.cn

冯世秀 Tel: (0755)25734040 E-mail: shixiufeng7787@gmail.com

苯丙素、二苯乙烯、黄酮等类型的化合物,并且主要以分离和报道皂苷类成分为主^[2-4],然而其石油醚萃取物的化学成分研究仍属于空白。经预试验检测发现,该部分甾体或三萜类化合物的反应现象呈明显阳性^[5]。故为了实现对黑刺蒺藜脂溶性成分的系统研究,以期能更全面地评价和利用这一植物资源,本实验对黑刺蒺藜70%乙醇提取物的石油醚和醋酸乙酯萃取物进行了分离纯化,共鉴定得到13个化合物,蒽醌类8个:芦荟大黄素(aloe-emodin, 1)、甲基异茜草素-1-甲醚(rubiadin-1-methylether, 2)、1, 3, 6, 8-四羟基蒽醌(1, 3, 6, 8-tetrahydroxy-9, 10-anthraquinone, 3)、大黄素(emodin, 4)、8-羟基-1-甲氧基-3-甲基蒽醌(8-hydroxy-1-methoxy-3-methyl-9, 10-anthraquinone, 5)、大黄酒(chrysophanol, 6)、多花二醌A(florigundiquinone A, 7)、多花二醌C(florigundiquinone C, 8),其中化合物7和8为蒽醌并吡啶环和蒽醌的二聚体;甾体类3个:24-乙基胆甾-4-烯-3, 6-二酮(24-ethylcholest-4-ene-3, 6-dione, 9)、5 α , 8 α -环氧麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇(3 β -hydroxy-5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 22-diene, 10)、(22*E*, 24*R*)-24-甲基-5 α -胆甾-7, 22-二烯-3 β , 5, 6 β -三醇[(22*E*, 24*R*)-24-methyl-5 α -cholesta-7, 22-diene-3 β , 5, 6 β -triol, 11];三萜类2个:missourin(12)、齐墩果酸(oleanolic acid, 13)。其中,化合物1~13均为首次从该植物中分离得到,化合物1~3和5~13为蒺藜属内首次分离。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE AV 400、AVANCE 500 型超导核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司), LCQ DECA XP 型质谱仪(美国 Thermo 公司), EYELA A—1000S 旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司), ZF—1 型三用紫外分析仪(上海骥辉科学分析仪器有限公司), DLSB—5/20 低温冷却液循环泵(郑州长城科工贸有限公司), 硅胶薄层色谱板(GF₂₅₄, 青岛谱科分离材料有限公司)、柱色谱硅胶(80~100、100~200、200~300 目, 青岛谱科分离材料有限公司), Sephadex LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶、MCI Gel(75~150 μ m, 北京慧德易科技有限公司), 其他试剂均为分析纯。

黑刺蒺藜 *Smilax scobinicaulis* C. H. Wright, 于2010年10月采自秦岭太白山, 由西北农林科技大学吴振海高级实验师鉴定, 将材料自然风干后, 取

根茎部位, 粉碎后过筛备用。

2 提取与分离

黑刺蒺藜根茎粉末 65.0 kg, 经 70%乙醇室温浸泡 3 次, 每次浸泡 48 h, 减压浓缩浸提液, 合并后得到醇提物。依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 浓缩萃取液, 其中石油醚萃取物为 600 g、醋酸乙酯萃取物为 200 g。取石油醚萃取物(600 g)经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(3:1→1:1)梯度洗脱, 根据薄层相似性合并为 9 个流分(Fr. 1~9)。Fr. 5(22.6 g)依次经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(5:1→3:1)梯度洗脱, MCI 柱色谱(甲醇洗脱)和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化(甲醇洗脱), 得化合物 13(4.6 mg)。Fr. 6(19.6 g)经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(6:1→5:1)梯度洗脱, TLC 检测合并得 10 个流分 Fr. 6.1~6.10。Fr. 6.5 流分中有淡黄绿色片状结晶析出, 滤过后得化合物 9(32.4 mg)。Fr. 6.8 经 MCI 柱色谱(甲醇洗脱), 2 次 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化(甲醇洗脱), 将流分中析出沉淀经 TLC 检测, 发现所得化合物与 Fr. 6.9 中滤的沉淀一致, 均为化合物 12(68.7 mg)。Fr. 6.9 滤液经 MCI 柱色谱(甲醇洗脱), TLC 检测合并共得 7 个流分 Fr. 6.9.1~6.9.7。其中 Fr. 6.9.2 与 Fr. 6.9.3 合并, 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化(甲醇洗脱), 得化合物 10(7.6 mg)。Fr. 6.9.5 与 Fr. 6.9.6 合并, 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇洗脱)及硅胶柱色谱纯化, 得化合物 7(18.2 mg)、8(34.6 mg)。Fr. 8(19.7 g)经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(2:1→1:1)梯度洗脱, TLC 检测合并得到 18 个流分 Fr. 8.1~8.18。Fr. 8.17 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(150:1→20:1)梯度洗脱, 滤过沉淀后经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化(甲醇洗脱), 得化合物 11(9.6 mg)。

取醋酸乙酯萃取物(2.0 kg)经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(20:1→6:4)梯度洗脱, 按照薄层相似性合并为 15 个流分(Fr. 1~15)。Fr. 2(4.8 g)经 MCI 柱色谱, 甲醇洗脱得到 3 个流分 Fr. 2.1~2.3, 将以上流分分别经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(100:1)洗脱, 根据 TLC 检测结果合并为 5 个流分 Fr. 2.a~2.e。Fr. 2.a 流分中有黄色针晶析出, 滤过得化合物 6(17.0 mg), 剩余母液经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(9:1→1:1)梯度洗脱, 其中 Fr. 2.a.8 中有白色沉淀析出, 滤过得化合物 5(11.0 mg)。剩余母液依次经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱

(氯仿-甲醇 1:3 洗脱), 硅胶柱色谱(氯仿-丙酮 50:1→20:1 梯度洗脱), 制备薄层色谱纯化得到化合物 **2** (13.0 mg)。Fr. 2.a.11 中有橙黄色针晶析出, 滤过得化合物 **1** (9.0 mg)。Fr. 4 (6.5 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(5:1→1:1) 梯度洗脱, 及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇洗脱) 得到化合物 **3** (16.0 mg)。Fr. 5 (7.9 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 氯仿-甲醇(1:3) 洗脱得到 20 个流分 Fr. 5.1~5.20。Fr. 5.20 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇洗脱得到化合物 **4** (15.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 橙黄色针晶(丙酮); ESI-MS m/z : 270.0 $[M]^+$; 269.1 $[M-H]^-$, 241.1 $[M-CO-H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 11.97 (2H, s, 1, 8-OH), 7.81 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-6), 7.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.72 (1H, s, H-4), 7.40 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 7.31 (1H, s, H-2), 5.61 (1H, s, 3-CH₂-OH), 4.64 (2H, s, 3-CH₂OH)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为芦荟大黄素。

化合物 **2**: 黄色粉末(甲醇); ESI-MS m/z : 291.2 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.15 (1H, s, 3-OH), 8.13 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5, 8), 7.87 (2H, dt, $J = 8.0$ Hz, H-6, 7), 7.51 (1H, s, H-4), 3.79 (3H, s, 1-OCH₃), 2.16 (3H, s, 2-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 160.6 (C-1), 126.1 (C-2), 161.6 (C-3), 109.0 (C-4), 126.0 (C-5), 133.4 (C-6), 134.4 (C-7), 126.6 (C-8), 180.2 (C-9), 182.6 (C-10), 133.7 (C-4a), 132.1 (C-8a), 117.9 (C-9a), 134.5 (C-10a), 60.6 (1-OCH₃), 9.0 (2-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为甲基异茜草素-1-甲醚。

化合物 **3**: 黄色粉末(丙酮); ESI-MS m/z : 270.9 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 12.83 (2H, s, 1, 8-OH), 7.30 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-4, 5), 6.65 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2, 7); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 109.2 (C-2, 7), 110.1 (C-11, 14), 109.8 (C-4, 5), 136.3 (C-12, 13), 166.0 (C-1, 8), 166.2 (C-3, 6), 182.3 (C-10), 190.7 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[8-9], 故鉴定化合物 **3** 为 1, 3, 6, 8-四羟基蒽醌。

化合物 **4**: 黄色针状结晶(丙酮); ESI-MS m/z : 270.0 $[M]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.56 (1H, s, H-4), 7.25 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5), 7.13 (1H, s, H-2), 6.63 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7), 2.46 (3H, s, 3-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 166.0

(C-1), 109.6 (C-2), 166.4 (C-3), 108.8 (C-4), 121.6 (C-5), 149.4 (C-6), 124.9 (C-7), 162.9 (C-8), 191.6 (C-9), 182.1 (C-10), 134.2 (C-4a), 109.6 (C-8a), 113.2 (C-9a), 136.6 (C-10a), 21.9 (3-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为大黄素。

化合物 **5**: 白色粉末(甲醇); ESI-MS m/z : 267.1 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.24 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 8.18 (1H, m, H-6), 7.81 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 7.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 7.53 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 3.88 (3H, s, 1-OCH₃), 2.25 (3H, s, 3-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为 8-羟基-1-甲氧基-3-甲基蒽醌。

化合物 **6**: 黄色针晶(氯仿); ESI-MS m/z : 256.4 $[M+H]^+$, 512.9 $[2M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.14 (1H, s, 8-OH), 12.03 (1H, s, 1-OH), 7.83 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-5), 7.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 7.66 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4), 7.29 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-7), 7.11 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 2.47 (3H, s, 3-CH₃); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 162.7 (C-1), 124.6 (C-2), 149.3 (C-3), 121.4 (C-4), 119.9 (C-5), 137.0 (C-6), 124.4 (C-7), 162.4 (C-8), 192.6 (C-9), 182.0 (C-10), 133.3 (C-4a), 114.6 (C-8a), 114.3 (C-9a), 133.4 (C-10a), 22.3 (3-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为大黄酚。

化合物 **7**: 棕黄色固体(氯仿); ESI-MS m/z : 569.4 $[M-H]^-$, 603.7 $[M+Cl-H]^-$, 593.5 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.05 (1H, s, H-3), 13.41 (1H, s, 5-OH), 5.15 (1H, q, $J = 6.5$ Hz, H-11), 1.70 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-12), 2.24 (2H, brs, H-13), 3.65 (1H, m, H-14), 1.23 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-15), 3.82 (3H, s, 2-OCH₃), 12.03 (1H, s, 1'-OH), 7.09 (1H, brs, H-2'), 7.67 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-4'), 7.55 (1H, s, H-5'), 12.27 (1H, s, 8'-OH), 2.47 (3H, s, 3'-CH₃), 3.90 (3H, s, 6'-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.6 (C-1), 160.7 (C-2), 108.6 (C-3), 191.3 (C-4), 159.1 (C-5), 136.9 (C-6), 144.0 (C-7), 126.4 (C-8), 125.5 (C-9), 112.8 (C-10), 71.1 (C-11), 21.0 (C-12), 35.1 (C-13), 69.1 (C-14), 21.4 (C-15), 56.6 (2-OCH₃), 162.6 (C-1'), 124.6 (C-2'), 148.7 (C-3'), 121.4 (C-4'), 133.2 (C-4'a), 103.8 (C-5'), 163.4 (C-6'), 121.4 (C-7'), 160.9 (C-8'), 111.3 (C-8'a), 191.3 (C-9'), 113.7 (C-9'a), 182.1 (C-10'), 134.7 (C-10'a), 22.2 (3'-CH₃), 56.6 (6'-OCH₃)。以上数据与文献报道一

致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为多花二酞 A。

化合物 **8**: 棕黄色油状物(氯仿); ESI-MS m/z : 539.4 $[M-H]^-$, 579.3 $[M+K]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.10 (1H, s, H-3), 13.42 (1H, s, 5-OH), 5.19 (1H, q, $J = 6.5$ Hz, H-11), 1.71 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-12), 2.15 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-13a), 2.35 (1H, dd, $J = 17.0, 10.5$ Hz, H-13b), 3.65 (1H, m, H-14), 1.26 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-15), 3.86 (3H, s, 2-OCH₃), 12.00 (1H, s, 1'-OH), 7.14 (1H, brs, H-2'), 7.72 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-4'), 7.96 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.44 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 12.39 (1H, s, 8'-OH), 2.52 (3H, s, 3'-CH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.4 (C-1), 160.8 (C-2), 108.6 (C-3), 191.3 (C-4), 159.0 (C-5), 137.4 (C-6), 143.2 (C-7), 128.9 (C-8), 126.2 (C-9), 112.3 (C-10), 71.1 (C-11), 21.0 (C-12), 36.6 (C-13), 69.1 (C-14), 21.3 (C-15), 56.7 (2-OCH₃), 162.8 (C-1'), 124.4 (C-2'), 149.5 (C-3'), 121.5 (C-4'), 132.9 (C-4'a), 120.5 (C-5'), 136.5 (C-6'), 135.7 (C-7'), 159.7 (C-8'), 115.8 (C-8'a), 192.8 (C-9'), 113.8 (C-9'a), 181.9 (C-10'), 133.5 (C-10'a), 22.3 (3'-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为多花二酞 C。

化合物 **9**: 黄绿色片状结晶(氯仿); ESI-MS m/z : 426.9 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.5 (2H, m, H-2), 6.16 (1H, s, H-4), 2.67 (2H, dd, $J = 3.5, 16.0$ Hz, H-7), 0.72 (3H, s, H-18), 1.16 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.85 (3H, d, $J = 8.5$ Hz, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 0.83 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-29); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 35.7 (C-1), 34.0 (C-2), 199.4 (C-3), 125.5 (C-4), 161.1 (C-5), 202.2 (C-6), 46.9 (C-7), 34.3 (C-8), 51.1 (C-9), 39.9 (C-10), 21.0 (C-11), 39.2 (C-12), 42.6 (C-13), 56.7 (C-14), 24.0 (C-15), 28.1 (C-16), 56.0 (C-17), 12.0 (C-18), 17.6 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 34.0 (C-22), 26.2 (C-23), 45.9 (C-24), 29.3 (C-25), 19.1 (C-26), 19.9 (C-27), 23.2 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为 24-ethylcholest-4-ene-3, 6-dione。

化合物 **10**: 白色针晶(氯仿); ESI-MS m/z : 429.1 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.00 (1H, m, 3-OH), 6.26 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 6.53 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 0.84 (3H, s, H-18), 0.91 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 5.23 (1H, dd, $J = 8.0, 15.2$ Hz, H-22), 5.17 (1H, dd, $J = 7.8, 15.2$

Hz, H-23), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.86 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-27), 0.93 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 34.7 (C-1), 30.1 (C-2), 66.4 (C-3), 29.7 (C-4), 82.1 (C-5), 135.4 (C-6), 130.7 (C-7), 79.4 (C-8), 51.1 (C-9), 37.0 (C-10), 23.4 (C-11), 39.4 (C-12), 44.6 (C-13), 51.7 (C-14), 20.6 (C-15), 28.6 (C-16), 56.2 (C-17), 12.9 (C-18), 18.2 (C-19), 39.7 (C-20), 20.9 (C-21), 135.2 (C-22), 132.3 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.5 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 5 α , 8 α -环氧麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇。

化合物 **11**: 白色固体(甲醇); ESI-MS m/z : 431.2 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 5.46 (1H, s, 3-OH), 3.06 (1H, dd, $J = 11.5, 13.2$ Hz, H-4), 7.17 (1H, s, 5-OH), 7.45 (1H, s, 6-OH), 6.88 (1H, t, $J = 2.8, 2.2$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-7), 0.68 (3H, s, H-18), 1.56 (3H, s, H-19), 1.08 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 6.37 (1H, dd, $J = 16.0, 8.4$ Hz, H-22), 6.31 (1H, dd, $J = 16.0, 7.8$ Hz, H-23), 0.87 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-26 或 H-27), 0.88 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-26 或 H-27), 0.97 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 32.6 (C-1), 33.8 (C-2), 67.6 (C-3), 41.9 (C-4), 76.2 (C-5), 74.2 (C-6), 120.4 (C-7), 141.6 (C-8), 43.1 (C-9 或 C-24), 38.1 (C-10), 22.4 (C-11), 39.9 (C-12), 43.8 (C-13), 55.2 (C-14), 23.5 (C-15), 28.5 (C-16), 56.1 (C-17), 12.5 (C-18), 18.8 (C-19), 40.9 (C-20), 21.4 (C-21), 136.2 (C-22), 132.1 (C-23), 43.7 (C-9 或 C-24), 33.3 (C-25), 20.2 (C-26 或 C-27), 19.8 (C-26 或 C-27), 17.8 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 (22*E*, 24*R*)-24-甲基-5 α -胆甾-7, 22-二烯-3 β , 5, 6 β -三醇。

化合物 **12**: 白色颗粒(氯仿); ESI-MS m/z : 456.8 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 4.31 (1H, dt, $J = 6.5, 19.0$ Hz, 6-OH), 1.03 (3H, s, H-23), 1.17 (3H, s, H-24), 1.68 (3H, s, H-25), 1.37 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-27), 0.87 (3H, s, H-28), 5.86 (1H, s, H-29), 6.71 (1H, s, H-29); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 40.8 (C-1), 19.0 (C-2), 44.3 (C-3), 34.2 (C-4), 61.2 (C-5), 67.9 (C-6), 42.0 (C-7), 42.9 (C-8), 50.3 (C-9), 40.0 (C-10), 20.8 (C-11), 24.0 (C-12), 49.2 (C-13), 42.3 (C-14), 33.6 (C-15), 21.4 (C-16), 54.9 (C-17), 45.8 (C-18), 45.5 (C-19), 26.8 (C-20), 39.5

(C-21), 145.9 (C-22), 37.3 (C-23), 22.6 (C-24), 17.5 (C-25), 18.5 (C-26), 17.0 (C-27), 15.9 (C-28), 121.8 (C-29), 171.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[16], 故确定化合物 **12** 为 missourin。

化合物 **13**: 白色固体(甲醇); ESI-MS m/z : 455.1 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 3.48 (1H, m, 3-OH), 5.53 (1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-12), 3.34 (1H, dd, $J = 4.5, 14.0$ Hz, H-18), 1.27 (3H, s, H-23), 1.05 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-25), 1.03 (3H, s, H-26), 1.31 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 39.0 (C-1), 28.1 (C-2), 78.1 (C-3), 39.4 (C-4), 55.8 (C-5), 18.8 (C-6), 33.3 (C-7), 39.8 (C-8), 48.1 (C-9), 37.4 (C-10), 23.9 (C-11), 122.6 (C-12), 144.2 (C-13), 42.2 (C-14), 28.3 (C-15), 23.7 (C-16), 46.7 (C-17), 42.0 (C-18), 46.5 (C-19), 31.0 (C-20), 34.2 (C-21), 33.2 (C-22), 28.8 (C-23), 16.6 (C-24), 15.6 (C-25), 17.5 (C-26), 26.2 (C-27), 180.3 (C-28), 33.3 (C-29), 23.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为齐墩果酸。

参考文献

- [1] 张存莉, 王冬梅, 朱 玮, 等. 黑刺蒺藜茎的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(20): 1540-1542.
- [2] 席鹏洲, 温良杉, 马 延, 等. 黑刺蒺藜根化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2011, 46(13): 980-983.
- [3] 赵士焕. 黑刺蒺藜根脂溶性化学成分研究 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2011, 13(10): 243-246.
- [4] 张存莉, 马柏林, 傅建熙, 等. 黑刺蒺藜根茎中黄酮成分的分析鉴定 [J]. 西北林学院学报, 2000, 15(1): 57-59.
- [5] 季志平, 张存莉, 朱 玮, 等. 黑刺蒺藜植株次生代谢产物分布特性研究 [J]. 西北农业学报, 2005, 14(3): 130-133.
- [6] 沈路路, 卢 燕, 程志红, 等. 虎杖的抗补体活性蒽醌类成分及其作用靶点 [J]. 中草药, 2013, 44(18): 2502-2507.
- [7] 陈 红, 陈 敏, 黄泽豪, 等. 巴戟天的化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(21): 69-71.
- [8] 刘富奎, 冯 锋, 柳文媛. 糙叶败酱化学成分研究 [J]. 药学与临床研究, 2010, 18(4): 356-362.
- [9] 乔立瑞, 何丽颖, 李演利, 等. 美登木内生真菌 Ir88 蒽醌类代谢产物的研究 (英文) [J]. 西北植物学报, 2008, 28(6): 1258-1260.
- [10] 李路军. 华中枸骨和榕叶冬青的化学成分与生物活性研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [11] 毕志明, 杨毅生, 王峥涛, 等. 流苏石斛化学成分的研究 (I) [J]. 中国药科大学学报, 2001, 32(3): 200-202.
- [12] Wei X, Jiang J S, Feng Z M, et al. Anthraquinone-benzisochromanquinone dimers from the roots of *Berberis floribunda* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(9): 1248-1252.
- [13] Aiello A, Fattorusso E, Magno S, et al. Steroids of the marine sponge *Cinachyra tarentina*: isolation of cholest-4-ene-3, 6-dione and (24R)-24-ethylcholest-4-ene-3, 6-dione [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(1): 281-285.
- [14] 马伟光, 李兴从, 王德租, 等. 松橄榄中的麦角甾醇类过氧化物 [J]. 云南植物研究, 1994, 16(2): 196-200.
- [15] Piccilli V, Sica D. Four new trihydroxylated sterols from the sponge *Spongionella gracilis* [J]. *J Nat Prod*, 1987, 50(5): 915-920.
- [16] Wang S M, Li Z Q, Yoshiteru O, et al. Plant anticancer agents XXXIX: Triterpenes from *Iris missouriensis* (Iridaceae) [J]. *J Pharm Sci*, 1986, 75(3): 317-320.
- [17] 马俊利, 李金双. 金银忍冬叶的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(4): 476-479.