灰毛浆果楝茎的化学成分

傅淋然[1,2]，马青云[1]，黄圣卓[1]，郁志芳[2*]，赵友兴[1*]

1. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所/农业部热带作物生物学与遗传资源利用重点实验室，海南 海口 571101
2. 南京农业大学食品科学技术学院，江苏 南京 210095

摘 要：目的 研究灰毛浆果楝 *Cipadessa cinerascens* 茎的化学成分。**方法** 采用正、反相硅胶柱色谱与 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行分离纯化，并运用各种波谱方法对分离的化合物进行结构鉴定。**结果** 从灰毛浆果楝茎中分离得到 17 个化合物，分别鉴定为羊毛甾-7-烯-3-酮-22,25-环氧-23,24-丙酮乙缩醛（**1**）、chisopanin M（**2**）、3β-羟基-5-烯-豆甾（**3**）、7α-羟基-4-烯-3-酮-豆甾（**4**）、3β-羟基-5-烯-7-酮-豆甾（**5**）、7α-羟基-谷甾醇（**6**）、22*E*-7α-甲氧基-5α,6α-环氧-8(14),22-二烯-3β-羟基麦角甾（**7**）、7β-羟基-4-烯-3-酮-胆甾（**8**）、3β-乙酰氧基-2β,4β-二羟基-16-酮-孕甾（**9**）、17α,20*R*-二羟基-3,16-二酮-孕甾（**10**）、2β,3β-二羟基-16-酮-孕甾（**11**）、3β,7α-二羟基-20-酮-孕甾（**12**）、2α,3β-二羟基-5-烯-20-酮-孕甾（**13**）、1,4-二烯-3,16-二酮-2-羟基雄甾（**14**）、5-烯-17-酮-3β,16β-二羟基雄甾（**15**）、芹菜素（**16**）和 annuionone D（**17**）。**结论** 除化合物 **14** 和 **17** 外，其余化合物均为首次从灰毛浆果楝中分离得到。

关键词：灰毛浆果楝；羊毛甾-7-烯-3-酮-22,25-环氧-23,24-丙酮乙缩醛；7α-羟基-4-烯-3-酮-豆甾；3β-乙酰氧基-2β,4β-二羟基-16-酮-孕甾；芹菜素

中图分类号：R284.1 **文献标志码：**A **文章编号：**0253 - 2670(2015)05 - 0633 - 06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.05.004

Chemical constituents from stems of *Cipadessa cinerascens*

FU Lin-ran[1,2], MA Qing-yun[1], HUANG Sheng-zhuo[1], YU Zhi-fang[2], ZHAO You-xing[1]

1. Key Laboratory of Biology and Genetic Resources of Tropical Crops, Ministry of Agriculture, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agriculture Sciences, Haikou 571101, China
2. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the stems of *Cipadessa cinerascens*. **Methods** The constituents were separated by column chromatography and their structures were elucidated by spectral data analyses. **Results** Seventeen chemical constituents were isolated from the EtOAc extract in the stems of *C. cinerascens* and their structures were identified as lanost-7-en-3-one-22,25-epoxy-23,24-acetone acetal (**1**), chisopanin M (**2**), 3β-hydroxy-5-en-stigmast (**3**), 7α-hydroxy-4-en-3-one-stigmast (**4**), 3β-hydroxy-5-en-7-one-stigmast (**5**), 7α-hydroxysitosterol (**6**), 22*E*-7α-methoxy-5α,6α-epoxy-8(14),22-dien-3β-hydroxy-ergosta (**7**), 7β-hydroxy-4-en-3-one-cholest (**8**), 3β-acetyloxy-2β,4β-dihydroxy-16-one-pregnan (**9**), 17α,20*R*-dihydroxy-3,16-dione-pregnan (**10**), 2β,3β-dihydroxy-16-one-pregnan (**11**), 3β,7α-dihydroxy-20-one-pregnan (**12**), 2α,3β-dihydroxy-5-en-20-one-pregnan (**13**), 1,4-dien-3,16-dione-2-hydroxyandrosta (**14**), 5-en-17-one-3β,16β-dihydroxyandrost (**15**), apegenin (**16**), and annuionone D (**17**). **Conclusion** All the compounds except **14** and **17** are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Cipadessa cinerascens* (Pellegr.) Hand. -Mazz.; lanost-7-en-3-one-22,25-epoxy-23,24-acetone acetal; 7α-hydroxy-4-en-3-one-stigmast; 3β-acetyloxy-2β,4β-dihydroxy-16-one-pregnan; apegenin

收稿日期：2014-12-02

基金项目：公益性行业（农业）科研专项（201303117）；国家科技支撑计划课题（2013BAI11B04）；海南省重大科技专项（ZDZX2013008-4，ZDZX2013023-1）；中央级公益性科研院所基本科研业务费专项（ITBB140401，ITBB110301）

作者简介：傅淋然（1986—），女，山东临沂人，博士研究生，从事天然产物化学研究。E-mail: fulinran0481@126.com

***通信作者** 郁志芳 Tel: (025)84399098 E-mail: yuzhifang@njau.edu.cn

赵友兴 Tel: (0898) 66989095 E-mail: zhaoyx1011@163.com

灰毛浆果楝 *Cipadessa cinerascens* (Pellegr.) Hand. -Mazz. 为楝科（Meliaceae）浆果楝属 *Cipadessa* Bl. 植物，灌木或小乔木，分布于我国四川、贵州、广西、云南等地，生长于季雨林和常绿阔叶林以及山坡灌丛和灌丛草地[1]。其全株或根叶可入药，有祛风化湿、行气止痛之功效，可治疗感冒、痢疾、腹泻、腹痛、风湿跌打，用于抗疟和外洗荨麻疹、脓疮、或敷蛇咬伤等。种子油可制肥皂[2]。已报道的灰毛浆果楝叶子的化学成分包括二十一碳烯[3]、二萜[4]、黄酮及其苷[5]、四降三萜[6-8]，其中四降三萜类成分具有抗肿瘤[6]、抗菌[8]、拒食活性[7]等生物活性。为了深入研究灰毛浆果楝的化学成分，本实验从灰毛浆果楝茎的醋酸乙酯部位分离得到 17 个化合物，分别鉴定为羊毛甾-7-烯-3-酮-22,25-环氧-23,24-丙酮乙缩醛（lanost-7-en-3-one-22,25-epoxy-23,24-acetone acetal，**1**）、chisopanin M（**2**）、3β-羟基-5-烯-豆甾（3β-hydroxy-5-en-stigmast，**3**）、7α-羟基-4-烯-3-酮-豆甾（7α-hydroxy-4-en-3-one-stigmast，**4**）、3β-羟基-5-烯-7-酮-豆甾（3β-hydroxy-5-en-7-one-stigmast，**5**）、7α-羟基-谷甾醇（7α-hydroxysitosterol，**6**）、22*E*-7α-甲氧基-5α,6α-环氧-8(14),22-二烯-3β-羟基麦角甾 [22*E*-7α-methoxy-5α,6α-epoxy-8(14),22-dien-3β-hydroxy-ergosta，**7**]、7β-羟基-4-烯-3-酮-胆甾（7β-hydroxy-4-en-3-one-cholest，**8**）、3β-乙酰氧基-2β,4β-二羟基-16-酮-孕甾（3β-acetyloxy-2β,4β-dihydroxy-16-one-pregnan，**9**）、17α,20*R*-二羟基-3,16-二酮-孕甾（17α,20*R*-dihydroxy-3,16-dione-pregnan，**10**）、2β,3β-二羟基-16-酮-孕甾（2β,3β-dihydroxy-16-one-pregnan，**11**）、3β,7α-二羟基-20-酮-孕甾（3β,7α-dihydroxy-20-one-pregnan，**12**）、2α,3β-二羟基-5-烯-20-酮-孕甾（2α,3β-dihydroxy-5-en-20-one-pregnan，**13**）、1,4-二烯-3,16-二酮-2-羟基雄甾（1,4-dien-3,16-dione-2-hydroxyandrosta，**14**）、5-烯-17-酮-3β,16β-二羟基雄甾（5-en-17-one-3β,16β-dihydroxyandrost，**15**）、芹菜素（apegenin，**16**）和 annuionone D（**17**）。除化合物 **14** 和 **17** 外，其余化合物均为首次从灰毛浆果楝中分离得到。

1　仪器与材料

Bruker DRX-500 核磁共振光谱仪；Bruker HCT/Esquire 型液相离子阱色谱质谱联用仪；Sephadex LH-20 为 GE Biosciences 公司产品；柱色谱硅胶（200～300 目）和薄层色谱硅胶 GF_{254} 均为青岛海洋化工厂生产；反相硅胶柱色谱用填料 C_{18} 硅胶（ODS）为日本 YMC 公司生产。

灰毛浆果楝采自云南西双版纳，由中国科学院昆明植物研究所彭华研究员和牛洋博士鉴定为楝科植物灰毛浆果楝 *Cipadessa cinerascens* (Pellegr.) Hand. -Mazz.，标本（HUANG0008）存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。

2　提取与分离

灰毛浆果楝干燥茎 4.5 kg，粉碎后用 95%工业乙醇（30 L）回流提取 3 次，每次 2 h，滤液回收乙醇浓缩成浸膏，加水混悬，分别用醋酸乙酯和正丁醇萃取，萃取液浓缩至浸膏，得醋酸乙酯部分 187 g。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱，石油醚-醋酸乙酯（20∶1→0∶1）梯度洗脱得到 Fr_1（10 g）、Fr_2（11 g）、Fr_3（17 g）、Fr_4（7 g）、Fr_5（26 g）、Fr_6（10 g）。Fr_3 经反复硅胶柱色谱，石油醚-醋酸乙酯（5∶1→1∶1）梯度洗脱得 4 个流分 Fr_{3-a}～Fr_{3-d}。Fr_{3-d} 经硅胶柱色谱，石油醚-醋酸乙酯（10∶1→3∶1）梯度洗脱，再经 Sephadex LH-20 色谱 [甲醇-氯仿（1∶1）]，得到化合物 **2**（1 mg）、**3**（1mg）、**4**（8 mg）、**5**（3 mg）和 **10**（11 mg）。Fr_{3-c} 经反复硅胶柱色谱（石油醚-醋酸乙酯 3∶1→1∶1）和 Sephadex LH-20（甲醇）分离纯化得化合物 **6**（2 mg）、**8**（4 mg）和 **14**（4 mg）。Fr_4 经反相色谱，甲醇-水（3∶7→1∶1）梯度洗脱得 7 个流分 Fr_{4-a}～Fr_{4-g}。Fr_{4-b} 经硅胶柱色谱，石油醚-醋酸乙酯（10∶1→2∶1）梯度洗脱；再经 Sephadex LH-20 色谱 [甲醇-氯仿（1∶1）] 分离得到化合物 **7**（2 mg）、**11**（12 mg）、**16**（2 mg）和 **17**（5 mg）。Fr_{4-c} 经反复硅胶柱色谱（石油醚-醋酸乙酯 5∶1→1∶1）和 Sephadex LH-20（甲醇）分离纯化得化合物 **12**（5 mg）、**13**（6 mg）和 **15**（17 mg）。Fr_5 经反相色谱，甲醇-水（3∶7→1∶1）梯度洗脱得 6 个流分 Fr_{4-a}～Fr_{4-f}。Fr_{4-c} 经硅胶柱色谱，石油醚-醋酸乙酯（3∶1→1∶2）梯度洗脱，再经 Sephadex LH-20 色谱（甲醇-氯仿 1∶1）分离到化合物 **1**（4 mg）和 **9**（5 mg）。

3　结构鉴定

化合物 **1**：白色无定形粉末；ESI-MS *m/z*: 535 $[M+Na]^+$，分子式 $C_{33}H_{52}O_4$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.30 (1H, m, H-7), 4.49 (1H, m, H-23), 4.23 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-24), 3.91 (1H, d, J = 3.9 Hz, H-22), 1.59 (3H, s, H-30), 1.53 (3H, s, H-32), 1.33 (3H, s, H-33), 1.25 (3H, s, H-28), 1.22 (3H, s, H-29), 1.11 (3H, s, H-26), 1.10 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, s,

H-18), 1.00 (3H, s, H-19), 0.86 (3H, s, H-21)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 38.2 (C-1), 35.1 (C-2), 217. 2 (C-3), 48.0 (C-4), 52.5 (C-5), 24.5 (C-6), 118.0 (C-7), 146.1 (C-8), 48.6 (C-9), 35.1 (C-10), 18.4 (C-11), 33.6 (C-12), 43.7 (C-13), 49.6 (C-14), 33.6 (C-15), 28.2 (C-16), 52.6 (C-17), 22.2 (C-18), 12.8 (C-19), 38.7 (C-20), 12.9 (C-21), 79.6 (C-22), 83.5 (C-23), 87.0 (C-24), 79.6 (C-25), 21.9 (C-26), 21.8 (C-27), 22.1 (C-28), 22.0 (C-29), 25.4 (C-30), 114.6 (C-31), 24.6 (C-32), 24.5 (C-33)。以上数据与文献报道一致[9]，故鉴定化合物 **1** 为羊毛甾-7-烯-3-酮-22, 25-环氧-23,24-丙酮乙缩醛。

化合物 **2**：白色无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 479 [M＋Na]$^+$，分子式 $C_{30}H_{48}O_3$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.57 (1H, dd, *J* = 8.4, 15.3 Hz, H-22), 5.45 (1H, dd, *J* = 7.0, 15.3 Hz, H-23), 5.30 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, H-7), 3.84 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-24), 1.21 (3H, s, H-26), 1.15 (3H, s, H-27), 1.12 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-28), 1.02 (3H, s, H-30), 1.01 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-21), 0.84 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 38.7 (C-1), 35.2 (C-2), 217. 1 (C-3), 48.0 (C-4), 52.5 (C-5), 24.5 (C-6), 118.1 (C-7), 145.9 (C-8), 48.6 (C-9), 35.2 (C-10), 18.4 (C-11), 33.6 (C-12), 43.7 (C-13), 51.0 (C-14), 34.2 (C-15), 28.7 (C-16), 52.6 (C-17), 22.2 (C-18), 12.9 (C-19), 40.4 (C-20), 20.2 (C-21), 141.0 (C-22), 126.1 (C-23), 79.8 (C-24), 73.0 (C-25), 26.5 (C-26), 23.9 (C-27), 24.6 (C-28), 21.7 (C-29), 27.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致[10]，故鉴定化合物 **2** 为 chisopanin M。

化合物 **3**：白色无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 437 [M＋Na]$^+$，分子式 $C_{29}H_{50}O$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.35 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 1.19 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-21), 0.84 (3H, t, *J* = 6.6 Hz, H-29), 0.83 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 36.7 (C-1), 32.1 (C-2), 72. 0 (C-3), 42.5 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 32.1 (C-7), 31.8 (C-8), 50.3 (C-9), 38.7 (C-10), 21.2 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 50.1 (C-14), 34.1 (C-15), 29.5 (C-16), 56.2 (C-17), 19.2 (C-18), 12.1 (C-19), 36.7 (C-20), 21.3 (C-21), 34.1 (C-22), 28.4 (C-23), 46.0 (C-24), 29.2 (C-25), 19.9 (C-26), 19.6 (C-27), 23.3 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致[11]，故鉴定化合物 **3** 为 5-烯-3β-羟基豆甾。

化合物 **4**：白色无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 451 [M＋Na]$^+$，分子式 $C_{29}H_{48}O_2$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.64 (1H, s, H-4), 3.64 (1H, m, H-7), 1.17 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-21), 0.86 (3H, t, *J* = 6.6 Hz, H-29), 0.83 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 37.2 (C-1), 29.8 (C-2), 200.7 (C-3), 126.5 (C-4), 168.7 (C-5), 42.6 (C-6), 73.4 (C-7), 45.9 (C-8), 50.1 (C-9), 38.1 (C-10), 21.3 (C-11), 38.7 (C-12), 43.6 (C-13), 50.1 (C-14), 34.4 (C-15), 29.9 (C-16), 53.7 (C-17), 19.2 (C-18), 12.8 (C-19), 36.3 (C-20), 21.0 (C-21), 34.0 (C-22), 29.3 (C-23), 45.9 (C-24), 29.9 (C-25), 20.0 (C-26), 19.7 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道一致[11]，故鉴定化合物 **4** 为 4-烯-3-酮-7α-羟基豆甾。

化合物 **5**：白色无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 451 [M＋Na]$^+$，分子式 $C_{29}H_{48}O_2$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.69 (1H, s, H-6), 3.67 (1H, m, H-3), 1.19 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-21), 0.84 (3H, t, *J* = 6.6 Hz, H-29), 0.83 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 36.5 (C-1), 31.3 (C-2), 70.7 (C-3), 41.9 (C-4), 165.3 (C-5), 126.2 (C-6), 202.6 (C-7), 45.6 (C-8), 50.1 (C-9), 38.4 (C-10), 21.4 (C-11), 38.8 (C-12), 43.2 (C-13), 50.1 (C-14), 34.3 (C-15), 29.2 (C-16), 54.8 (C-17), 19.2 (C-18), 12.1 (C-19), 36.5 (C-20), 21.4 (C-21), 34.1 (C-22), 28.7 (C-23), 45.9 (C-24), 29.2 (C-25), 19.9 (C-26), 19.2 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道一致[12]，故鉴定化合物 **5** 为 3β-羟基-5-烯-7-酮-豆甾。

化合物 **6**：白色无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 453 [M＋Na]$^+$，分子式 $C_{29}H_{50}O_2$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.28 (1H, brs, H-6), 3.84 (1H, brs, H-7), 3.59 (1H, m, H-3), 1.04 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-21), 0.89 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-29), 0.80 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-26), 0.75 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-27), 0.71 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 36.6 (C-1), 31.7 (C-2), 73.5 (C-3), 41.1 (C-4), 146.2 (C-5), 125.6 (C-6), 71.6 (C-7), 36.6

(C-8), 41.9 (C-9), 37.1 (C-10), 21.2 (C-11), 39.1 (C-12), 42.1 (C-13), 48.4 (C-14), 24.6 (C-15), 28.5 (C-16), 55.5 (C-17), 19.0 (C-18), 12.1 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.8 (C-22), 25.9 (C-23), 45.8 (C-24), 29.3 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致[12]，故鉴定化合物 **6** 为 7α-羟基-谷甾醇。

化合物 **7**：白色无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 465 $[M+Na]^+$，分子式 $C_{29}H_{46}O_3$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 5.20 (1H, dd, *J* = 6.7, 15.2 Hz, H-23), 5.18 (1H, dd, *J* = 7.6, 15.2 Hz, H-22), 4.15 (1H, d, *J* = 2.7 Hz, H-7), 3.93 (1H, m, H-3), 3.61 (3H, s, 7-OCH_3), 3.19 (1H, d, *J* = 2.7 Hz, H-6), 0.92 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.90 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-28), 0.86 (3H, s, H-18), 0.84 (3H, s, H-19), 0.82 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-26), 0.80 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-27)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 33.2 (C-1), 32.3 (C-2), 68.9 (C-3), 39.7 (C-4), 65.3 (C-5), 58.7 (C-6), 72.8 (C-7), 122.6 (C-8), 40.4 (C-9), 36.1 (C-10), 19.3 (C-11), 36.4 (C-12), 43.0 (C-13), 153.4 (C-14), 25.0 (C-15), 29.8 (C-16), 56.9 (C-17), 18.3 (C-18), 16.7 (C-19), 39.4 (C-20), 21.4 (C-21), 135.5 (C-22), 132.3 (C-23), 42.9 (C-24), 33.2 (C-25), 20.1 (C-26), 19.8 (C-27), 17.7 (C-28), 54.7 (7-OCH_3)。以上数据与文献报道一致[13]，故鉴定化合物 **7** 为 22*E*-7α-甲氧基-5α,6α-环氧-8(14),22-二烯-3β-羟基麦角甾。

化合物 **8**：白色无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 423 $[M+Na]^+$，分子式 $C_{27}H_{44}O_2$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 5.68 (1H, s, H-4), 3.67 (1H, m, H-7), 1.16 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-21), 0.83 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 38.4 (C-1), 31.3 (C-2), 202.5 (C-3), 126.3 (C-4), 165.2 (C-5), 42.0 (C-6), 70.7 (C-7), 45.9 (C-8), 50.1 (C-9), 38.4 (C-10), 21.4 (C-11), 38.9 (C-12), 43.6 (C-13), 50.1 (C-14), 34.1 (C-15), 29.3 (C-16), 54.6 (C-17), 19.9 (C-18), 12.1 (C-19), 36.1 (C-20), 19.2 (C-21), 36.5 (C-22), 26.5 (C-23), 38.9 (C-24), 27.2 (C-25), 17.5 (C-26), 19.1 (C-27)。以上数据与文献报道一致[12]，故鉴定化合物 **8** 为 7β-羟基-4-烯-3-酮-胆甾。

化合物 **9**：白色无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 415 $[M+Na]^+$，分子式 $C_{23}H_{36}O_5$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 4.71 (1H, brs, H-3), 4.24 (1H, m, H-2), 3.95 (1H, d, *J* = 2.8 Hz, H-4), 2.16 (3H, s, -OAc), 1.28 (3H, s, H-19), 1.22 (3H, t, *J* = 7.3 Hz, H-21), 1.02 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 42.3 (C-1), 71.1 (C-2), 73.0 (C-3), 74.7 (C-4), 49.0 (C-5), 25.5 (C-6), 32.5 (C-7), 34.1 (C-8), 56.1 (C-9), 35.1 (C-10), 20.2 (C-11), 38.2 (C-12), 42.3 (C-13), 50.6 (C-14), 38.6 (C-15), 219.7 (C-16), 65.4 (C-17), 17.8 (C-18), 13.6 (C-19), 17.6 (C-20), 13.6 (C-21), 170.3, 21.3 (-OAc)。以上数据与文献报道一致[14]，故鉴定化合物 **9** 为 3β-乙酰氧基-2β,4β-二羟基-16-酮-孕甾。

化合物 **10**：无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 347 $[M-H]^-$，分子式 $C_{21}H_{32}O_4$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 4.12 (1H, q, *J* = 6.4 Hz, H-20), 4.00 (1H, brs, 20-OH), 3.41 (1H, s, 17-OH), 1.11 (1H, d, *J* = 6.4 Hz, H-21), 1.00 (3H, s, H-19), 0.76 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 38.3 (C-1), 38.1 (C-2), 211.9 (C-3), 44.2 (C-4), 46.6 (C-5), 28.7 (C-6), 31.9 (C-7), 34.3 (C-8), 53.2 (C-9), 35.8 (C-10), 20.3 (C-11), 30.0 (C-12), 44.2 (C-13), 45.4 (C-14), 37.1 (C-15), 222.1 (C-16), 81.1 (C-17), 20.3 (C-18), 11.6 (C-19), 68.1 (C-20), 16.1 (C-21)。以上数据与文献报道一致[15]，故鉴定化合物 **10** 为 17α,20*R*-二羟基-3,16-二酮-孕甾。

化合物 **11**：白色无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 357 $[M+Na]^+$，分子式 $C_{21}H_{34}O_3$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 4.03 (1H, m, H-2), 3.63 (1H, ddd, *J* = 2.8, 4.0, 10.9 Hz, H-3), 1.05 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, t, *J* = 7.3 Hz, H-21), 0.68 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 42.3 (C-1), 70.1 (C-2), 72.4 (C-3), 32.5 (C-4), 45.4 (C-5), 28.2 (C-6), 32.3 (C-7), 34.0 (C-8), 55.3 (C-9), 35.6 (C-10), 20.9 (C-11), 38.6 (C-12), 42.9 (C-13), 50.6 (C-14), 38.4 (C-15), 220.1 (C-16), 65.5 (C-17), 13.6 (C-18), 14.6 (C-19), 17.7 (C-20), 13.6 (C-21)。以上数据与文献报道一致[16]，故鉴定化合物 **11** 为 2β,3β-二羟基-16-酮-孕甾。

化合物 **12**：白色无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 357 $[M+Na]^+$，分子式 $C_{21}H_{34}O_3$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 3.61 (1H, m, H-3), 3.75 (1H, m, H-7), 2.10 (3H, s, H-21), 1.00 (3H, s, H-19), 0.68 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 43.2 (C-1), 32.0 (C-2), 72.5 (C-3), 32.6 (C-4), 45.4 (C-5), 28.3 (C-6), 70.2 (C-7), 31.7 (C-8), 55.2 (C-9), 35.8 (C-10), 21.4 (C-11), 39.2 (C-12), 45.4 (C-13), 50.9 (C-14), 24.5

(C-15), 22.9 (C-16), 64.0 (C-17), 14.6 (C-18), 13.5 (C-19), 210.0 (C-20), 31.7 (C-21)。以上数据与文献报道一致[17]，故鉴定化合物 **12** 为 3β,7α-二羟基-20-酮-孕甾。

化合物 **13**：白色无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 355 [M＋Na]$^+$，分子式 $C_{21}H_{32}O_3$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 6.48 (1H, dd, *J* = 7.3, 14.7 Hz, H-6), 4.03 (1H, m, H-2), 3.65 (1H, m, H-3), 1.83 (3H, s, H-21), 1.04 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 42.8 (C-1), 70.2 (C-2), 72.4 (d, C-3), 32.5 (C-4), 148.1 (C-5), 129.3 (C-6), 32.4 (C-7), 33.7 (C-8), 55.1 (C-9), 35.8 (C-10), 21.1 (C-11), 38.1 (C-12), 42.8 (C-13), 50.1 (C-14), 38.1 (C-15), 21.1 (C-16), 51.0 (C-17), 14.6 (C-18), 13.5 (C-19), 206.8 (C-20), 17.8 (C-21)。以上数据与文献报道一致[18]，故鉴定化合物 **13** 为 2α,3β-二羟基-5-烯-20-酮-孕甾。

化合物 **14**：无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 323 [M＋Na]$^+$，分子式 $C_{19}H_{24}O_3$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 6.31 (1H, s, H-1), 6.20 (1H, s, H-4), 1.24 (3H, s, H-19), 0.98 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 124.0 (C-1), 146.4 (C-2), 181.7 (C-3), 121.4 (C-4), 172.3 (C-5), 32.8 (C-6), 34.2 (C-7), 53.5 (C-8), 35.0 (C-9), 44.2 (C-10), 37.9 (C-11), 22.9 (C-12), 39.4 (C-13), 50.8 (C-14), 39.6 (C-15), 217.6 (C-16), 55.5 (C-17), 14.2 (C-18), 11.2 (C-19)。以上数据与文献报道一致[19]，故鉴定化合物 **14** 为 1,4-二烯-3,16-二酮-2-羟基雄甾。

化合物 **15**：无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 327 [M＋Na]$^+$，分子式 $C_{19}H_{28}O_3$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 5.36 (1H, brs, H-6), 3.66 (1H, m, H-3), 3.32 (1H, m, H-16), 1.00 (3H, s, H-19), 0.70 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 38.1 (C-1), 31.8 (C-2), 72.6 (C-3), 42.5 (C-4), 139.7 (C-5), 121.8 (C-6), 32.0 (C-7), 30.5 (C-8), 50.7 (C-9), 37.4 (C-10), 20.3 (C-11), 31.7 (C-12), 46.9 (C-13), 46.1 (C-14), 31.9 (C-15), 76.2 (C-16), 220.0 (C-17), 13.5 (C-18), 13.4 (C-19)。以上数据与文献报道一致[20]，故鉴定化合物 **15** 为 5-烯-17-酮-3β,16β-二羟基雄甾。

化合物 **16**：淡黄色粉末；ESI-MS *m*/*z*: 269 [M－H]$^-$，分子式 $C_{15}H_{10}O_5$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 8.07 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2′, 6′), 6.88 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3′, 5′), 6.38 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.16 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 162.5 (C-2), 104.5 (C-3), 177.4 (C-4), 104.4 (C-4a), 160.6 (C-5), 99.3 (C-6), 165.6(C-7), 94.5 (C-8), 158.3 (C-8a), 123.7 (C-1′), 130.7 (C-2′, 6′), 116.3 (C-3′, 5′), 148.1 (C-4′)。以上数据与文献报道一致[21]，故鉴定化合物 **16** 为芹菜素。

化合物 **17**：无定形粉末；ESI-MS *m*/*z*: 223 [M－H]$^-$，分子式 $C_{13}H_{20}O_3$。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 7.02 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7), 6.28 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8), 3.89 (1H, m, H-3), 2.41 (1H, dd, *J* = 5.0, 14.3 Hz, H-4β), 2.27 (3H, s, H-10), 1.66 (1H, m, H-4α), 1.63 (1H, d, *J* = 14.5 Hz, H-2β), 1.24 (1H, d, *J* = 14.5 Hz, H-2α), 1.18 (3H, s, H-11), 1.18 (3H, s, H-13), 0.96 (3H, s, H-12)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 35.2 (C-1), 40.5 (C-2), 64.1 (C-3), 46.8 (C-4), 67.4 (C-5), 69.6 (C-6), 142.6 (C-7), 132.7 (C-8), 197.7 (C-9), 28.4 (C-10), 20.0 (C-11), 29.5 (C-12), 25.1 (C-13)。以上数据与文献报道一致[22]，故鉴定化合物 **17** 为 annuionone D。

参考文献

[1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 44 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1997.

[2] 云南省植物研究所. 云南植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1977.

[3] Luo X D, Wu S H, Ma Y B, *et al*. Compoents of *Cipadessa baccifera* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(8): 867-872.

[4] Rojatkar S R, Nagasampagi B A. Diterpenes from *Cipadessa fruticosa* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(2): 505-507.

[5] 梁 龙, 肖倬殷. 傣药“亚洛轻”化学成分的研究 (III) [J]. 中草药, 1994, 25(5): 236-237.

[6] Fang X, Di Y T, Hu G W, *et al*. Chemical constituents from *Cipadessa cinerascen*s (Pellegr) Hand. -Mazz. (Meliaceae) [J]. *Biochem Syst*, 2009, 37(4): 528-530.

[7] Jiang C S, Li Y, Wang Z Z, *et al*. Cipatrijugin G, a new trijugin-type limonoid bearing an uncommon hydroxybutenoide unit from the aerial parts of *Cipadessa cinerascens* [J]. *Nat Prod Bioprospect*, 2013, 3(6): 267-270.

[8] Fang X, Di Y T, Li C S, *et al*. Tetranortriterpenoids from the leaves of *Cipadessa cinerascens* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(4): 714-718.

[9] Chan W R, Taylor D R. The tetracyclic triterpenes from *Cedrela odorata* [J]. *Chem Commun*, 1967, 7(4): 548-551.

[10] Yang M H, Wang J S, Luo J G, *et al*. Four new triterpenoids

from *Chisocheton paniculatus* and their anti-inflammatory activities [J]. *Can J Chem*, 2012, 90(6): 199-204.

[11] Souza C H, Progene M P S S, Guilhon M S P, *et al*. Terpenoids from *Conceveiba guianensis* Aublet [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2004, 32(10): 931-935.

[12] Noyaro G, Piccialli V, Sica D. New steroidal hydroxyketones and closelyrelated diols from the marine sponge *Clzona Copzosa* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(11): 1588-1594.

[13] Gao H, Hong K, Chen G D, *et al*. New oxidized sterols from *Aspergillus awamori* and the endo-boat conformation adopted by the cyclohexene oxide system [J]. *Magn Reson Chem*, 2010, 48(1): 38-43.

[14] Tintop W, Jagessar A, Etwaru P. Constituents of *Trlchllia schomburgkll* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(4): 972-977.

[15] Luo X D, Wu S H, Ma Y B, *et al*. Components of *Cipadessa baccifera* [J]. *Phytochenistry*, 2000, 55(8): 867-872.

[16] Inada A, Murata H, Inatomi Y, *et al*. Pregnanes and triterpenoid hydroperoxides from the leaves of *Aglaia grandis* [J]. *Phychemistry*, 1997, 45(6): 1225-1228.

[17] Yoshio S, Shohe H. Microbial hydroxylation of tomatidine [J]. *J Org Chem*, 1964, 29(1): 198-201.

[18] Danielsson H, Johansson G. 2-Hydroxylation of pregnenolone by rat liver microsomes [J]. *FEBS Lett*, 1972, 25(2): 329-333.

[19] Chauret D C, Durst T, Arnason J T, *et al*. Novel steroids from *Trichilia hirta* as identified by nanoprobe INADEQUATE 2D-NMR spectroscopy [J]. *Tetrahedron Lett*, 1996, 37(11): 7875-7878.

[20] Doller Dario, Gros E G. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectral data of steroidal vicinal ketols and related compounds [J]. *Steroids*, 1991, 56(4): 168-172.

[21] 孟令杰, 刘百联, 张 英, 等. 地骨皮化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2139-2142.

[22] 石宝俊, 俞桂新, 王峥涛. 林荫千里光的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2010, 41(1): 26-28.