

玫瑰树中非生物碱类化学成分研究

刘艳萍^{1,2}, 黄立刚¹, 李科凯¹, 李小宝¹, 汪小翠¹, 文成全¹, 付艳辉^{1,2*}

1. 海南师范大学 热带药用植物化学教育部重点实验室, 海南 海口 571127

2. 海南师范大学化学与化工学院, 海南 海口 571158

摘要: 目的 研究玫瑰树 *Ochrosia borbonica* 中的非生物碱类化学成分。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 柱色谱及制备 HPLC 等方法进行分离, 采用理化分析及 NMR、MS 等谱学方法鉴定化合物结构。结果 从玫瑰树枝叶 90%乙醇提取物的石油醚萃取部位分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为羽扇豆醇 (1)、羽扇豆酮 (2)、白桦醇 (3)、白桦酸 (4)、熊果酸 (5)、2 α ,3 β -二羟基熊果酸 (6)、11,12-去氢熊果酸内酯 (7)、 β -香树脂醇 (8)、齐墩果内酯 (9)、麦珠子酸 (10)、木栓酮 (11)、胆甾醇 (12)、24R-乙基-5 α -胆甾烷-3 β ,6 α -二醇 (13)、豆甾-7-烯-3 β -醇 (14) 和 β -谷甾醇 (15)。结论 所有化合物均为首次从玫瑰树属植物中分离得到。

关键词: 玫瑰树; 羽扇豆醇; 白桦醇; 2 α ,3 β -二羟基熊果酸; 11,12-去氢熊果酸内酯; 木栓酮; 豆甾-7-烯-3 β -醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)06-0798-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.06.003

Studies on non-alkaloid constituents from *Ochrosia borbonica*

LIU Yan-ping^{1,2}, HUANG Li-gang¹, LI Ke-kai¹, LI Xiao-bao¹, WANG Xiao-cui¹, WEN Cheng-quan¹, FU Yan-hui^{1,2}

1. Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry, Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 571127, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

Abstract: Objective To study the non-alkaloid constituents from the stems and leaves of *Ochrosia borbonica*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, ODS column chromatographies, and preparative HPLC. Their structures were determined by physicochemical properties, spectral data, as well as comparison with the data in literature.

Results Fifteen compounds were isolated from the petroleum ether fraction of 70% ethanol extract from the stems and leaves of *O. borbonica*, and identified as lupeol (1), lupine ketone (2), betulinic alcohol (3), betulinic acid (4), ursolic acid (5), 2 α ,3 β -dihydroxy-ursolic acid (6), 11,12-dehydrousolic acid lactone (7), β -amyrin (8), oleanolic lactone (9), alphitolic acid (10), friedelin (11), cholesterol (12), 24R-ethyl-5 α -cholestane-3 β , 6 α -diol (13), stigmast-7-en-3 β -ol (14), and β -sitosterol (15). **Conclusion** All the compounds are isolated from the plants of *Ochrosia* Juss. for the first time.

Key words: *Ochrosia borbonica* Gmelin; lupeol; betulinic alcohol; 2 α ,3 β -dihydroxy-ursolic acid; 11,12-dehydrousolic acid lactone; friedelin; stigmast-7-en-3 β -ol

夹竹桃科 (Apocynaceae) 玫瑰树属 *Ochrosia* Juss. 植物全世界约有 39 种, 分布于马达加斯加到大洋洲的波利尼西亚, 中国南部引入栽培玫瑰树 *Ochrosia borbonica* Gmelin 和古城玫瑰树 *O. elliptica* Labill 2 种^[1]。玫瑰树属植物多数为民间药用植物, 其枝叶提取液在抗肿瘤方面疗效显著, 对于玫瑰树属植物的化学成分研究, 以往主要集中在生物碱类

成分的研究上, 在临床上广泛使用并取得良好疗效的甲基羟基玫瑰树碱就是基于从玫瑰属植物枝叶中分离得到的玫瑰树碱设计合成出来的, 然而, 对其非生物碱类化学成分的研究却少见报道^[2-6]。为了进一步阐明玫瑰树抗肿瘤的药效物质基础, 本实验对玫瑰树枝叶的非生物碱成分进行了系统研究, 从其枝叶 90%乙醇提取物的石油醚萃取部位中分离得到

收稿日期: 2014-11-19

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (21302181); 海南省自然科学基金项目资助 (2014027); 海南省高校科研项目 (HNKY2014-41); 海南师范大学大学生创新创业训练计划项目 (3010151030, 3010151053)

作者简介: 刘艳萍 (1978—), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为天然活性物质的发现与应用。Tel: (0898)65889422 E-mail: liuyanping0704@163.com

*通信作者 付艳辉, 副教授, 硕士生导师。Tel: (0898)65889422 E-mail: fuyanhuai80@163.com

了15个化合物,分别鉴定为羽扇豆醇(lupeol, **1**)、羽扇豆酮(lupine ketone, **2**)、白桦醇(betulinic alcohol, **3**)、白桦酸(betulinic acid, **4**)、熊果酸(ursolic acid, **5**)、2 α ,3 β -二羟基熊果酸(2 α ,3 β -dihydroxy-ursolic acid, **6**)、11,12-去氢熊果酸内酯(11,12-dehydroursolic acid lactone, **7**)、 β -香树脂醇(β -amyrin, **8**)、齐墩果内酯(oleanolic lactone, **9**)、麦珠子酸(alphitolic acid, **10**)、木栓酮(friedelin, **11**)、胆甾醇(cholesterol, **12**)、24*R*-乙基-5 α -胆甾烷-3 β ,6 α -二醇(24*R*-ethyl-5 α -cholestane-3 β ,6 α -diol, **13**)、豆甾-7-烯-3 β -醇(stigmast-7-en-3 β -ol, **14**)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **15**)。所有化合物均为首次从玫瑰树属植物中分离得到。

1 仪器与材料

WRX-4 显微熔点仪(上海易测仪器设备有限公司); Bruker AV-400 型超导核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪(美国热电公司); Agilent 1200 分析型高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司); Cosmosil C₁₈ 分析型色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m); Dionex 制备型高效液相色谱仪(美国戴安公司); Cosmosil C₁₈ 制备型色谱柱(250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m); 中低压制备色谱(瑞士 Buchi 公司); 薄层硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Amersham Biosciences 公司); ODS 柱色谱材料(C₁₈, 10~40 μ m, Merck 公司); BSZ-100 自动部分收集器(上海青浦沪西仪器有限公司); 紫外分析暗箱 YOKO-ZX (武汉药科新技术开发有限公司); 所用试剂均为分析纯试剂。

玫瑰树枝叶于2014年7月采集于广东省广州市,经中国科学院华南植物园刘东明副研究员鉴定为夹竹桃科玫瑰树属植物玫瑰树 *Ochrosia borbonica* Gmelin 的枝叶,凭证标本(20140719)保存于海南师范大学热带药用植物化学教育部重点实验室标本室。

2 提取与分离

玫瑰树的干燥枝叶13.0 kg,粉碎,用90%乙醇冷浸提取,每次冷浸1周,提取4次,提取液减压浓缩得浸膏1.6 kg。浸膏加水混悬,依次用石油醚和醋酸乙酯萃取,回收溶剂后得石油醚部位158.6 g 和醋酸乙酯部位274.3 g。石油醚部位经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱得到6个流分Fr.1~6。Fr.2(15.8 g)经硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗

脱6个亚流分Fr.2A~2F。Fr.2A经重结晶得到化合物**8**(103.9 mg); Fr.2B经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(19:1)等度洗脱得到化合物**2**(23.8 mg)、**3**(37.9 mg)和**9**(26.7 mg); Fr.2C经反复硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(9:1)等度洗脱得到化合物**4**(44.8 mg)、**7**(32.6 mg)和**11**(38.4 mg); Fr.2D经Sephadex LH-20(氯仿-甲醇)纯化得到化合物**5**(32.5 mg)和**6**(24.6 mg)。Fr.3(10.6 g)经ODS反相柱色谱,甲醇-水(50:50 $\rightarrow$ 100:0)梯度洗脱,得到6个亚流分Fr.3A~3F。Fr.3A经重结晶得到化合物**15**(88.6 mg), Fr.3B经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(9:1)等度洗脱得到化合物**10**(18.8 mg)和**14**(234.4 mg); Fr.3C经制备型高效液相色谱,以甲醇-水(80:20)为流动相,得到化合物**1**(19.8 mg)、**12**(21.6 mg)和**13**(54.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:无色针状结晶(氯仿),Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为C₃₀H₅₀O, ESI-MS m/z : 427 [M+H]⁺, 449 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.72 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-29a), 4.58 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-29b), 3.18 (1H, dd, J = 10.8, 4.8 Hz, H-3), 1.67, 1.08, 0.98, 0.96, 0.82, 0.78, 0.74 (3H $\times$ 7, s, 7 $\times$ -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 150.8 (C-20), 109.6 (C-29), 79.2 (C-3), 55.5 (C-5), 50.5 (C-9), 48.5 (C-18), 47.9 (C-19), 42.8 (C-17), 41.9 (C-14), 40.7 (C-8), 39.8 (C-22), 38.3 (C-4), 38.6 (C-1), 37.9 (C-13), 37.1 (C-10), 35.4 (C-16), 34.2 (C-7), 30.0 (C-21), 29.6 (C-2), 27.9 (C-23), 27.4 (C-15), 25.3 (C-12), 20.9 (C-11), 19.2 (C-30), 18.3 (C-6), 17.9 (C-28), 16.1 (C-25), 15.8 (C-26), 15.3 (C-24), 14.5 (C-27)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[7],故鉴定化合物**1**为羽扇豆醇。

化合物**2**:无色针状结晶(氯仿),Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为C₃₀H₄₈O, ESI-MS m/z : 425 [M+H]⁺, 447 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.66 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-29a), 4.58 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-29b), 1.66, 1.08, 1.06, 1.00, 0.93, 0.92, 0.80 (3H $\times$ 7, s, 7 $\times$ -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 217.8 (C-3), 150.6 (C-20), 109.5 (C-29), 54.9 (C-5), 49.8 (C-9), 48.2 (C-18), 47.8 (C-19), 47.6 (C-4), 42.9 (C-17), 42.8 (C-14), 40.6 (C-8), 39.9 (C-22), 39.8 (C-1), 38.1 (C-13), 36.8 (C-10), 35.5 (C-16), 34.1 (C-2), 33.5 (C-7), 28.1 (C-21), 27.6

(C-15), 26.8 (C-23), 25.4 (C-12), 21.6 (C-11), 20.9 (C-24), 19.6 (C-6), 19.2 (C-30), 17.8 (C-28), 15.9 (C-25), 15.5 (C-26), 14.6 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为羽扇豆酮。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为 $C_{30}H_{50}O_2$, ESI-MS m/z : 443 $[M+H]^+$, 465 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.68 (1H, s, H-29a), 4.62 (1H, s, H-29b), 3.83 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-28a), 3.30 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-28b), 3.21 (1H, overlap, H-3), 2.42 (1H, m, H-19), 1.69, 1.05, 1.01, 0.98, 0.85, 0.78 (3H $\times$ 6, s, 6 $\times$ -CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 150.6 (C-20), 109.9 (C-29), 79.3 (C-3), 60.8 (C-28), 55.0 (C-5), 50.6 (C-9), 48.9 (C-19), 47.5 (C-17), 47.5 (C-18), 42.6 (C-14), 40.5 (C-8), 38.8 (C-4), 38.5 (C-1), 37.2 (C-10), 37.1 (C-13), 34.8 (C-7), 34.2 (C-22), 29.9 (C-16), 29.8 (C-21), 27.9 (C-23), 27.2 (C-2), 27.0 (C-15), 25.4 (C-12), 20.6 (C-11), 19.3 (C-30), 18.2 (C-6), 16.3 (C-26), 15.8 (C-25), 15.2 (C-24), 14.6 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为白桦醇。

化合物 **4**: 无色针状结晶 (氯仿), Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$, ESI-MS m/z : 457 $[M+H]^+$, 479 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.70 (1H, brs, H-29a), 4.62 (1H, brs, H-29b), 3.21 (1H, dd, $J = 10.8, 4.8$ Hz, H-3), 2.98 (1H, m, H-19), 1.68, 0.96, 0.95, 0.93, 0.82, 0.78 (3H $\times$ 6, s, 6 $\times$ -CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.8 (C-28), 150.0 (C-20), 109.8 (C-29), 78.8 (C-3), 56.1 (C-17), 55.6 (C-5), 50.7 (C-9), 49.5 (C-19), 46.7 (C-18), 42.6 (C-14), 40.8 (C-8), 38.8 (C-4), 38.5 (C-1), 38.2 (C-13), 37.0 (C-10), 36.8 (C-22), 34.5 (C-7), 32.3 (C-16), 30.8 (C-15), 29.8 (C-21), 27.9 (C-23), 27.6 (C-2), 25.6 (C-12), 21.0 (C-11), 19.8 (C-30), 18.4 (C-6), 16.2 (C-26), 15.8 (C-25), 15.4 (C-24), 14.8 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为白桦酸。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$, ESI-MS m/z : 457 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 4.98 (1H, brs, H-12), 3.48 (1H, m, H-3), 2.68 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-18), 1.28, 1.25, 1.08, 1.04, 0.88 (3H $\times$ 5, s, 5 $\times$ -CH₃), 1.02 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-30),

0.97 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 179.8 (C-28), 139.6 (C-13), 125.8 (C-12), 78.4 (C-3), 55.8 (C-5), 53.5 (C-18), 48.3 (C-9), 48.2 (C-17), 42.6 (C-14), 39.8 (C-8), 39.6 (C-19), 39.5 (C-20), 39.4 (C-4), 39.2 (C-1), 37.8 (C-22), 37.4 (C-10), 33.8 (C-7), 31.3 (C-21), 28.9 (C-23), 28.5 (C-15), 27.9 (C-2), 24.8 (C-16), 23.8 (C-27), 23.5 (C-11), 21.2 (C-30), 18.6 (C-6), 17.8 (C-26), 17.4 (C-29), 16.8 (C-25), 15.8 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为熊果酸。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$, ESI-MS m/z : 473 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.48 (1H, brs, H-12), 3.82 (1H, ddd, $J = 10.8, 8.8, 4.3$ Hz, H-18), 3.64 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-18), 1.28, 1.25, 1.06, 1.03, 0.88 (3H $\times$ 5, s, 5 $\times$ -CH₃), 1.04 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-30), 0.96 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 181.8 (C-28), 139.6 (C-13), 126.8 (C-12), 84.4 (C-3), 70.2 (C-2), 56.8 (C-5), 54.5 (C-18), 48.8 (C-9), 48.2 (C-1), 44.2 (C-17), 40.6 (C-14), 40.2 (C-8), 39.8 (C-19), 39.6 (C-20), 39.4 (C-4), 38.1 (C-22), 37.8 (C-10), 34.3 (C-21), 32.8 (C-7), 31.8 (C-27), 30.5 (C-15), 29.1 (C-23), 28.8 (C-16), 27.0 (C-30), 24.8 (C-11), 24.4 (C-29), 19.6 (C-6), 18.2 (C-26), 18.0 (C-25), 17.8 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 2 α ,3 β -二羟基熊果酸。

化合物 **7**: 无色针状结晶 (氯仿), Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为 $C_{30}H_{46}O_3$, ESI-MS m/z : 455 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.48 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-12), 5.98 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-11), 3.18 (1H, dd, $J = 4.3, 11.1$ Hz, H-3), 1.18, 1.06, 0.98, 0.88, 0.76 (3H $\times$ 5, s, 5 $\times$ -CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.8 (C-28), 133.6 (C-12), 128.6 (C-11), 89.6 (C-13), 78.6 (C-3), 54.6 (C-5), 53.2 (C-18), 44.8 (C-9), 43.8 (C-17), 40.4 (C-8), 38.8 (C-1), 38.4 (C-14), 38.2 (C-10), 37.8 (C-4), 33.3 (C-29), 32.6 (C-21), 31.6 (C-7), 31.4 (C-20), 31.0 (C-15), 30.3 (C-19), 28.9 (C-23), 27.8 (C-2), 25.6 (C-22), 25.5 (C-30), 22.6 (C-16), 18.8 (C-27), 17.8 (C-6), 17.7 (C-26), 16.3 (C-24), 14.8 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 11,12-去氢熊果酸内酯。

化合物 **8**: 无色针状结晶 (甲醇), Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为 $C_{30}H_{50}O$, ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.48 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-12), 3.54 (1H, m, H-3), 1.16, 1.12, 1.08, 1.03, 1.02, 0.98, 0.82 (3H $\times$ 7, s, 7 $\times$ -CH $_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 145.6 (C-13), 121.8 (C-12), 78.8 (C-3), 55.6 (C-5), 47.8 (C-9), 47.5 (C-18), 46.6 (C-19), 41.6 (C-14), 39.8 (C-8), 38.8 (C-4), 38.6 (C-1), 37.2 (C-10), 36.8 (C-22), 34.3 (C-21), 33.4 (C-29), 32.8 (C-17), 32.4 (C-7), 30.8 (C-20), 28.6 (C-28), 28.2 (C-23), 27.3 (C-2), 26.8 (C-16), 26.5 (C-15), 25.8 (C-27), 23.8 (C-11), 23.5 (C-30), 18.8 (C-6), 16.8 (C-26), 15.8 (C-24), 15.6 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为 β -香树脂醇。

化合物 **9**: 无色针状结晶 (氯仿), Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$, ESI-MS m/z : 457 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.24 (1H, dd, $J = 4.8, 11.4$ Hz, H-3), 2.28 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-18), 1.12, 1.08, 1.02, 0.98, 0.95, 0.93, 0.78 (3H $\times$ 7, s, 7 $\times$ -CH $_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.6 (C-28), 87.8 (C-13), 78.8 (C-3), 54.6 (C-5), 52.9 (C-18), 50.8 (C-17), 49.8 (C-9), 43.4 (C-14), 38.6 (C-4), 38.3 (C-1), 37.8 (C-8), 34.5 (C-29), 34.3 (C-10), 33.9 (C-12), 32.6 (C-21), 31.5 (C-19), 30.9 (C-20), 30.8 (C-7), 30.7 (C-15), 27.6 (C-2), 26.9 (C-23), 26.8 (C-22), 23.8 (C-16), 18.9 (C-27), 18.8 (C-30), 18.7 (C-11), 17.8 (C-6), 17.6 (C-26), 17.4 (C-24), 15.3 (C-25)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为齐墩果内酯。

化合物 **10**: 无色针状结晶 (丙酮), Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$, ESI-MS m/z : 473 $[M+H]^+$, 495 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.86 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-29a), 4.65 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-29b), 3.68 (1H, ddd, $J = 4.8, 9.6, 11.8$ Hz, H-2), 3.02 (1H, m, H-19), 2.78 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 2.26 (1H, ddd, $J = 3.6, 12.8, 12.6$ Hz, H-13), 1.68 (1H, t, $J = 11.8$ Hz, H-18), 1.48, 0.99, 0.97, 0.89, 0.88, 0.78 (3H $\times$ 6, s, 6 $\times$ -CH $_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 177.9 (C-28), 150.6 (C-20), 110.5 (C-29), 81.8 (C-3), 67.3 (C-2), 55.8 (C-17), 55.6 (C-5), 50.7 (C-9), 49.3 (C-18), 46.9 (C-19), 46.8 (C-1), 42.5 (C-14), 40.8 (C-8), 39.2 (C-4), 38.8 (C-13), 37.9

(C-10), 36.7 (C-22), 34.4 (C-7), 32.6 (C-16), 29.8 (C-15), 29.5 (C-23), 29.2 (C-21), 26.2 (C-12), 21.8 (C-11), 19.6 (C-30), 18.8 (C-6), 17.8 (C-25), 17.6 (C-24), 16.3 (C-26), 14.6 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为麦珠子酸。

化合物 **11**: 无色针状结晶 (丙酮), Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为 $C_{30}H_{50}O$, ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$, 449 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.43 (1H, dd, $J = 2.0, 5.1$ Hz, H-2a), 2.40 (1H, dd, $J = 2.0, 5.1$ Hz, H-2b), 2.38 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-4), 1.20 (3H, s, H-28), 1.06 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-26), 0.92 (3H, s, H-29), 0.88 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-23), 0.86 (3H, s, H-25), 0.72 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 212.8 (C-3), 59.5 (C-10), 58.2 (C-4), 53.1 (C-8), 42.8 (C-18), 42.4 (C-5), 41.6 (C-2), 41.4 (C-6), 39.8 (C-13), 39.6 (C-22), 38.3 (C-14), 37.6 (C-9), 36.2 (C-16), 35.8 (C-11), 35.4 (C-19), 35.3 (C-29), 32.8 (C-21), 32.6 (C-15), 32.2 (C-28), 32.0 (C-30), 31.8 (C-17), 30.8 (C-12), 28.4 (C-20), 22.6 (C-1), 20.4 (C-26), 18.8 (C-27), 18.2 (C-7), 17.8 (C-25), 14.9 (C-24), 7.0 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为木栓酮。

化合物 **12**: 无色针状结晶 (丙酮), Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为 $C_{27}H_{46}O$, ESI-MS m/z : 387 $[M+H]^+$, 409 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.38 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-6), 3.51 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.87 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-26), 0.85 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 142.8 (C-5), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 57.0 (C-17), 56.2 (C-14), 49.8 (C-9), 42.0 (C-4), 41.8 (C-13), 39.8 (C-12), 38.9 (C-24), 37.2 (C-1), 36.4 (C-10), 35.8 (C-20), 35.7 (C-22), 31.9 (C-7), 31.8 (C-8), 31.6 (C-2), 28.8 (C-25), 28.2 (C-16), 24.1 (C-15), 22.9 (C-23), 22.8 (C-26), 22.7 (C-27), 21.2 (C-11), 20.2 (C-19), 18.9 (C-21), 11.8 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为胆甾醇。

化合物 **13**: 无色针状结晶 (丙酮), Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为 $C_{29}H_{52}O_2$, ESI-MS m/z : 433 $[M+H]^+$, 455 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.62 (1H, m, H-3), 3.38 (1H, dt, $J =$

4.6, 10.8 Hz, H-6), 0.94 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.90 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.85 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.79 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-29), 0.72 (3H, s, H-19), 0.68 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 71.8 (C-3), 69.6 (C-6), 56.8 (C-14), 56.4 (C-17), 53.8 (C-9), 51.2 (C-5), 45.8 (C-24), 42.5 (C-13), 41.5 (C-7), 39.4 (C-12), 37.6 (C-1), 36.3 (C-10), 36.2 (C-20), 34.9 (C-22), 34.6 (C-8), 32.5 (C-4), 31.6 (C-2), 29.6 (C-25), 28.6 (C-16), 26.8 (C-23), 24.7 (C-15), 23.8 (C-28), 21.5 (C-11), 20.2 (C-27), 19.8 (C-26), 18.4 (C-21), 13.3 (C-19), 12.8 (C-18), 12.7 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为 24R-乙基-5 α -胆甾烷-3 β ,6 α -二醇。

化合物 **14**: 无色针状结晶 (丙酮), Liebermann-Burchard 反应呈阳性。分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$, ESI-MS m/z : 415 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 437 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.18 (1H, m, H-7), 3.58 (1H, m, H-3), 0.96 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.88 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-29), 0.85 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.80 (3H, s, H-19), 0.56 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.8 (C-8), 117.6 (C-7), 70.9 (C-3), 55.8 (C-17), 54.8 (C-14), 49.6 (C-9), 46.0 (C-24), 43.5 (C-13), 40.4 (C-5), 39.6 (C-12), 37.9 (C-4), 37.3 (C-1), 36.8 (C-20), 34.7 (C-10), 34.0 (C-22), 31.6 (C-2), 29.8 (C-6), 28.9 (C-25), 28.1 (C-16), 25.8 (C-23), 23.2 (C-15), 22.9 (C-28), 21.6 (C-11), 20.1 (C-27), 18.8 (C-26), 18.6 (C-21), 12.8 (C-19), 12.0 (C-29), 11.8 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为豆甾-7-烯-3 β -醇。

化合物 **15**: 无色针状结晶 (氯仿), mp 139~140 $^{\circ}\text{C}$ 。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。与 β -谷甾醇对照品在 3 种展开系统中共 TLC, 其 R_f 值及显色均一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **15** 为 β -谷甾醇。

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, 1977.
- [2] Goodwin S, Smith A F, Horning E C. Alkaloids of *Ochrosia elliptica* Labill. [J]. *J Am Chem Soc*, 1959, 81(8): 1903-1908.
- [3] Kouadio K, Chenieux J C, Rideau M, et al. Antitumor alkaloids in callus cultures of *Ochrosia elliptica* [J]. *J Nat Prod*, 1984, 47(5): 872-874.
- [4] Pawelka K H, Stöckigt J, Danieli B. Epchrosine-a new indole alkaloid isolated from plant cell cultures of *Ochrosia elliptica* Labill [J]. *Plant Cell Rep*, 1986, 5(2): 147-149.
- [5] Zhang B J, Yan J M, Wu Z K, et al. Alkaloids from *Ochrosia borbonica* [J]. *Helv Chim Acta*, 2013, 96(12): 2288-2298.
- [6] 孙燕, 刘云英. 甲基羟基玫瑰树碱及其临床应用 [J]. 中国临床药理学杂志, 1988, 4(3): 177-183.
- [7] 罗永明, 刘爱华, 余邦伟, 等. 中药草珊瑚的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(17): 1296-1298.
- [8] 赵明, 陈丽杰, 裴世春, 等. 细叶杜香化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2014, 45(11): 1532-1535.
- [9] 叶林虎, 杨小生, 马琳, 等. 贵州产毛萼香茶菜中非二萜化学成分 [J]. 中国药学杂志, 2010, 45(8): 571-574.
- [10] Zhang N, Li N, Sun Y N, et al. Diacylglycerol compounds from barks of *Betula platyphylla* with inhibitory activity against acyltransferase [J]. *Chin Herb Med*, 2014, 6(2): 164-167.
- [11] 焦威, 鲁改丽, 邵华武, 等. 暖地大叶藓化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(2): 235-237.
- [12] 戴胜军, 于德泉. 烈香杜鹃中的三萜类化合物 [J]. 中国天然药物, 2005, 3(6): 347-349.
- [13] 王玓玮, 罗晓东, 姜北. 尖山橙枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(4): 653-657.
- [14] 魏伟, 范春林, 王贵阳, 等. 广王不留行的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(5): 615-621.
- [15] Rogelio P M, Mariano G F. Chemistry of *Hyptis mutabilis*: New pentacyclic triterpenoids [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(5): 996-998.
- [16] Aguirre M C, Delporte C, Backhouse N, et al. Topical anti-inflammatory activity of 2 α -hydroxy pentacyclic-triterpene acids from the leaves of *Ugni molinae* [J]. *Bioorg Med Chem*, 2006, 14(16): 5673-5677.
- [17] 董雪云, 文波, 沈云亨. 宽叶兔儿风的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2148-2152.
- [18] 甘秀海, 梁志远, 姜金仲. 冷水花抗菌活性成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2014, 49(23): 2068-2072.
- [19] Chaurasia N, Wichtl M. Sterols and steryl glycosides from *Urtica dioica* [J]. *J Nat Prod*, 1987, 50(5): 881-885.
- [20] 李在留, 罗兵, 程凡, 等. 文冠果种皮的化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(6): 1329-1330.