

## 江南紫金牛的化学成分研究

胡 佳, 王泽宇, 康 敏, 张 兵, 邓 赟\*

成都中医药大学药学院 中药材标准化教育部重点实验室 四川省中药资源系统研究与开发利用重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 成都 611137

**摘要:** 目的 对江南紫金牛 *Ardisia faberi* 全草的化学成分进行分离、鉴定。方法 采用正相硅胶、D101 大孔吸附树脂、MCI、Sephadex LH-20、C<sub>18</sub>、C<sub>8</sub> 等柱色谱方法进行分离纯化, 并运用波谱分析的方法鉴定化合物的结构。结果 从江南紫金牛全草 80%乙醇渗漉液的醋酸乙酯部位和正丁醇部位分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为鲍尔烯醇 (1)、油酸 (2)、(Z)-10-heneicosenoic acid (3)、蚱蜢酮 (4)、岩白菜素 (5)、mallonoside A (6)、没食子酸乙酯 (7)、落新妇苷 (8)、槲皮苷 (9)、百两金皂苷 B (10)、ardicrenin (11)。结论 化合物 2、7、9、10、11 是首次从该植物中分离得到, 化合物 3、4、6、8 是首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 江南紫金牛; 蚱蜢酮; 没食子酸乙酯; 落新妇苷; 槲皮苷; 百两金皂苷 B

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)14-2048-04

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.14.005

## Chemical constituents of *Ardisia faberi*

HU Jia, WANG Ze-yu, KANG Min, ZHANG Bing, DENG Yun

Pharmacy College, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine; Key Laboratory of Standardization of Chinese Herbal Medicine, Ministry of Education; Key Laboratory of Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources in Sichuan Province-Key Laboratory Breeding Base of Co-founded by Sichuan Province and MOST, Chengdu 611137, China

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents of *Ardisia faberi*. **Methods** Compounds were isolated and purified by the normal phase silica gel, Sephadex LH-20, MCI gel, and ODS-A-HG packing material. Their structures were identified by the methods of MS, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>13</sup>C-NMR combined with physicochemical property. **Results** Eleven compounds were isolated and their structures were elucidated as bauerenol (1), oleic acid (2), (Z)-10-heneicosenoic acid (3), grasshopper ketone (4), bergenin (5), mallonoside A (6), ethyl gallate (7), astilbin (8), quercitrin (9), ardisiacrispin B (10), and ardicrenin (11). **Conclusion** Compounds 2, 7, 9—11 are isolated from this plant for the first time; Compounds 3, 4, 6, and 8 are isolated from plants in genus *Ardisia* Swartz for the first time.

**Key words:** *Ardisia faberi* Hemsl.; grasshopper ketone; ethyl gallate; astilbin; quercitrin; ardisiacrispin B

江南紫金牛为紫金牛科 (Myrsinaceae) 紫金牛属 *Ardisia* Swartz 植物江南紫金牛 *Ardisia faberi* Hemsl. 的根或全株。其味苦、辛, 性平, 归肺、胃经; 具有疏风散热、解毒利咽、消肿的功能; 主治风热感冒、咳嗽、咽肿、跌打损伤<sup>[1]</sup>; 别名月月红、白毛金刚<sup>[2]</sup>、木步走马胎<sup>[3]</sup>、毛青杠<sup>[4]</sup>、毛矮地茶、毛青松<sup>[1]</sup>等。江南紫金牛常绿矮小灌木, 生于海拔

1 000~1 300 m 的山谷疏林下阴湿处或岩石缝中, 分布于我国西南及湘西、湖北、广东、广西等地<sup>[4]</sup>, 是我国南方少数民族常用药物之一。目前, 文献报道从江南紫金牛中分离得到的化合物有鲍尔烯醇、槲皮素、岩白菜素、紫金牛苷等<sup>[5]</sup>。在前期研究中, 本课题组对江南紫金牛进行人肺癌 A549 细胞毒活性检测, 结果表明江南紫金牛在质量浓度为 100

收稿日期: 2015-04-17

基金项目: 国家基础科学人才培养基金项目 (J13100340-12); 四川省科技厅省青年科技创新研究团队专项计划项目 (2014TD0007); 2014 省级学术和技术带头人培养项目 (003099013001)

作者简介: 胡 佳 (1991—), 女, 在读硕士, 研究方向为中药活性成分研究。Tel: 15828612471 E-mail: 627441426@qq.com

\*通信作者 邓 赟, 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事中药化学成分与质量标准化研究。Tel: (028)61800232 E-mail: dengyun2000@hotmail.com

μg/mL 时对人肺癌 A549 细胞的增殖有显著抑制作用<sup>[6]</sup>, 为探究其抗肺癌的有效物质基础, 本课题组对该植物的化学成分进行系统研究。从江南紫金牛全草的 80%乙醇渗漉液中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为鲍尔烯醇 (elucidateasbauerenol, **1**)、油酸 (oleic acid, **2**)、(Z)-10-heneicosenoic acid (**3**)、蚱蜢酮 (grasshopper ketone, **4**)、岩白菜素 (bergenin, **5**)、mallonoside A (**6**)、没食子酸乙酯 (ethyl gallate, **7**)、落新妇苷 (astilbin, **8**)、槲皮苷 (quercitrin, **9**)、百两金皂苷 B (ardisiacrispin B, **10**)、ardicrenin (**11**)。其中, 化合物 **2**、**7**、**9**、**10**、**11** 为首次从该植物中分离得到, 化合物 **3**、**4**、**6**、**8** 为首次从该属植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

Bruker AM-400/600型核磁共振仪 (德国Bruker公司); Waters Synapt G2高分辨质谱仪; X-4显微测定熔点仪 (未校正); 优普UPT系列超纯水器 (成都优普电子产品有限公司); 十万分之一电子天平 (瑞士奥豪斯DV-215-CD); KQ-600DE型数控超声波清洗器 (40 kHz, 600 W); ZF-90型暗箱式紫外透射仪 (上海顾村光电仪器厂); 100-A自动部份收集器 (上海沪西分析仪器厂有限公司); (Hanbon Sci & Tech.) NU3000 Serials UV/VIS 检测器、NP 7000 Serials 泵)。Sephadex LH-20 (美国Pharmacia公司); MCI gel CHP-20P (75~150 μm, 日本三菱化学公司柱色谱硅胶)、ODS反相填料 (YMC gel ODS-A, 50 μm, 日本YMC公司); 薄层色谱硅胶GF<sub>254</sub>、柱色谱硅胶 (200~300目)、制备薄层预制板均为青岛海洋化工厂生产; 试剂均为分析纯 (成都科龙化工试剂厂); Dubhe C<sub>18</sub> (250 mm×20 mm, 10 μm, 江苏汉邦科技有限公司); YMC pack ODS-A (250 mm×10 mm, 5 μm, 日本YMC公司)。

植物样品采自四川省峨眉山, 由成都中医药大学峨眉学院祝世杰教授鉴定为紫金牛科紫金牛属植物江南紫金牛 *Ardisia faberi* Hemsl; 标本 (20130520) 存放于成都中医药大学药学院中药学实验室。

### 2 提取与分离

自然阴干的药材全草 (1.5 kg), 切段粉碎, 用 80%乙醇渗漉提取得渗漉液, 将其减压干燥后得到的浸膏用水分散, 依次用醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 萃取液减压干燥得浸膏醋酸乙酯部位 24.27 g, 正丁醇部位 84 g。醋酸乙酯部位采用正相硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (100:0、98:2、96:4、92:8、

90:10、85:15、70:30)、纯甲醇梯度洗脱后合并为 12 个部分 Fr. 1~Fr. 12。Fr. 1 经醋酸乙酯反复重结晶得到化合物 **1** (20.5 mg); Fr. 3 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 3:2)、Pre-TLC (氯仿-甲醇 9:1) 得化合物 **2** (10.0 mg); Fr. 4 经正相硅胶, 石油醚-丙酮 (50:1→3:1), Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 3:2) 纯化得到化合物 **3** (15.8 mg); Fr. 5 经 Sephadex LH-20 (甲醇), Pre-HPLC (甲醇-水 33:67) 制备得化合物 **4** (10.1 mg); Fr. 8 通过 Pre-HPLC (甲醇-水 40:60) 制备、重结晶 (甲醇) 和 Sephadex LH-20 (甲醇) 纯化得化合物 **5** (1.78 g), Fr. 10 经反相 C<sub>8</sub> 柱色谱 (甲醇-水 50:50、90:100)、Pre-HPLC (甲醇-水 10:100→100:0) 中压制备、半制备 (甲醇-水 35:65)、Sephadex LH-20 (甲醇-水 70:30) 柱色谱得化合物 **6** (15.2 mg)、**7** (10.4 mg)、**8** (15.3 mg)、**9** (13.8 mg); 正丁醇部位经 D101 大孔树脂, 水及 10%、30%、50%、70%、95% 乙醇梯度洗脱得 7 个部分, 其中 70% 乙醇部位经反相 C<sub>18</sub> 柱色谱 (60% 甲醇) 得化合物 **10** (10.01 g); Fr. 11 经 MCI、反相 C<sub>18</sub> 和 Pre-HPLC (甲醇-水 85:15) 制备得化合物 **11** (0.7 g)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶 (氯仿), mp 207~209 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.43 (1H, dd, *J* = 6.8, 2.8 Hz, H-7), 3.25 (1H, ddd, *J* = 12.3, 8.1, 4.5 Hz, H-3), 1.07, 1.05, 1.00, 0.95, 0.92, 0.87, 0.75 (各 3H, s, 7×-CH<sub>3</sub>), 0.97 (3H, d, *J* = 5.1 Hz, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.9 (C-1), 28.0 (C-2), 79.5 (C-3), 39.1 (C-4), 50.6 (C-5), 24.4 (C-6), 116.7 (C-7), 145.3 (C-8), 48.5 (C-9), 35.4 (C-10), 17.0 (C-11), 32.7 (C-12), 38.2 (C-13), 41.5 (C-14), 29.5 (C-15), 31.8 (C-16), 32.3 (C-17), 55.1 (C-18), 35.6 (C-19), 39.0 (C-20), 29.1 (C-21), 38.0 (C-22), 27.8 (C-23), 14.9 (C-24), 13.2 (C-25), 23.9 (C-26), 22.8 (C-27), 32.3 (C-28), 22.9 (C-29), 25.9 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为鲍尔烯醇。

化合物 **2**: 无色油状物, HR-ESI-MS *m/z*: 281.247 6 [M-H]<sup>-</sup>, 分子式为 C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 谱显示出 1 组典型的不饱和脂肪酸信号。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 5.32 (2H, m, H-9, 10), 2.26 (2H, t, *J* = 6.0 Hz, H-2), 2.02 (4H, d, *J* = 5.5 Hz, H-8, 11), 1.58 (2H, m, H-3), 1.23~1.36 (20H, m, H-4~7, 12~17), 0.88 (3H, t, *J* = 5.0 Hz, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 180.2 (C-1), 35.26

(C-2), 26.3 (C-3), 30.6~30.9 (C-4~7, 12~15), 30.4 (C-8), 131.0 (C-9), 130.9 (C-10), 28.3 (C-11), 33.2 (C-16), 23.8 (C-17), 14.6 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为油酸。

化合物 **3**: 浅黄色油状物。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.36~5.27 (2H, m, H-10, 11), 2.31 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-2), 2.05 (4H, m, H-9, 12), 1.66 (2H, q,  $J = 7.3$  Hz, H-3), 1.25 (26H, m, H-3~7, 13~20), 0.85 (3H, t,  $J = 6.8$  Hz, H-21); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 180.3 (C-1), 130.3 (C-10), 130.0 (C-11), 34.3 (C-2), 32.3 (C-19), 30.0~29.3 (C-4~8, 13~18), 27.4 (C-9, 12)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 (Z)-10-heneicosenoic acid。

化合物 **4**: 蜡状固体。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 5.93 (1H, s, H-8), 3.80 (1H, s, H-3), 2.32 (1H, ddd,  $J = 12.5, 3.9, 1.9$  Hz, H-4), 2.27 (3H, s, 10-CH<sub>3</sub>), 2.04 (1H, ddd,  $J = 12.7, 4.2, 2.1$  Hz, H-2a), 1.48 (3H, s, 13-CH<sub>3</sub>), 1.29 (3H, s, 11-CH<sub>3</sub>), 1.38~1.47 (1H, m, H-4b), 1.32~1.37 (1H, m, H-2b), 1.14 (3H, s, 12-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 209.6 (C-7), 197.8 (C-9), 119.8 (C-6), 100.2 (C-8), 71.3 (C-5), 63.1 (C-9), 50.2 (C-2), 50.6 (C-7), 36.2 (C-1), 31.8 (12-CH<sub>3</sub>), 30.9 (13-CH<sub>3</sub>), 29.1 (11-CH<sub>3</sub>), 26.2 (10-CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为蚱蜢酮。

化合物 **5**: 白色粉末, mp 236~238 °C; HR-ESI-MS  $m/z$ : 327.071 7 [M-H]<sup>-</sup> (C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>, 计算值 328.079 4); 分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.10 (1H, s, H-4), 4.97 (1H, d,  $J = 10.5$  Hz, H-9), 4.07 (1H, t,  $J = 9.9$  Hz, H-14), 4.03 (1H, dd,  $J = 10.7, 2.5$  Hz, H-16), 3.91 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.71 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-16), 3.81 (1H, dd,  $J = 15.2, 6.2$  Hz, H-13), 3.69 (1H, s, H-11), 3.44 (1H, t,  $J = 9.0$  Hz, H-12); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 165.9 (C-2), 119.6 (C-3), 111.2 (C-4), 152.5 (C-5), 142.4 (C-6), 149.6 (C-7), 117.5 (C-8), 74.4 (C-9), 83.2 (C-11), 72.1 (C-12), 75.8 (C-13), 81.6 (C-14), 61.0 (C-15), 62.8 (C-16)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为岩白菜素。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, mp 196~197 °C, HR-ESI-MS  $m/z$ : 327.070 1 [M-H<sub>2</sub>O-H]<sup>-</sup>, 345.080 8 [M-H]<sup>-</sup> (C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>, 计算值 345.082 1), 分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.09

(1H, s, H-6), 3.90 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 4.96 (1H, d,  $J = 10.5$  Hz, Glc-H-1); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 119.6 (C-1), 117.5 (C-2), 149.6 (C-3), 142.4 (C-4), 152.6 (C-5), 111.2 (C-6), 61.0 (-OCH<sub>3</sub>), 166.0 (-COOH), 74.4 (Glc-C-1), 81.6 (Glc-C-2), 75.8 (Glc-C-3), 72.0 (Glc-C-4), 83.2 (Glc-C-5), 62.8 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 mallonanosiide A。

化合物 **7**: 白色针状结晶 (氯仿), mp 136~138 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.96 (2H, s, H-2, 6), 4.19 (2H, q,  $J = 7.1$  Hz, -OCH<sub>2</sub>-), 1.26 (3H, t,  $J = 7.1$  Hz, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 121.9 (C-1), 110.1 (C-2, 6), 146.6 (C-3, 5), 139.8 (C-4), 168.7 (C-7), 61.8 (C-8), 14.8 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为没食子酸乙酯。

化合物 **8**: 白色无定形粉末。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.22 (1H, d,  $J = 12.5$  Hz, H-2), 4.97 (1H, d,  $J = 10.7$  Hz, H-3), 5.80 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6), 5.82 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 6.86 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2'), 6.71 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz, H-5'), 6.74 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6'), 4.09 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, Rha-H-1), 1.09 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, Rha-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 84.1 (C-2), 78.7 (C-3), 196.1 (C-4), 165.6 (C-5), 97.6 (C-6), 168.8 (C-7), 96.4 (C-8), 164.2 (C-9), 102.6 (C-10), 129.3 (C-1'), 116.5 (C-2'), 146.7 (C-3'), 147.5 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.6 (C-6'), 102.3 (Rha-C-1), 71.9 (Rha-C-2), 72.3 (Rha-C-3), 74.0 (Rha-C-4), 70.7 (Rha-C-5), 18.0 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为落新妇苷。

化合物 **9**: 黄色粉末, mp 183~185 °C。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.12 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6), 6.29 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-8), 7.22 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2'), 6.82 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5'), 7.25 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6'), 5.26 (1H, s, Rha-H-1), 0.85 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, Rha-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 158.7 (C-2), 136.4 (C-3), 179.8 (C-4), 159.5 (C-5), 99.9 (C-6), 166.1 (C-7), 94.9 (C-8), 163.4 (C-9), 106.0 (C-10), 123.0 (C-1'), 116.5 (C-2'), 146.6 (C-3'), 149.9 (C-4'), 117.1 (C-5'), 123.0 (C-6'), 103.7 (Rha-C-1), 72.2 (Rha-C-2), 72.3 (Rha-C-3), 73.4 (Rha-C-4), 72.1 (Rha-C-5), 17.8 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为槲皮苷。

化合物 **10**: 白色粉末, mp 232~234 °C, 分子

式为  $C_{53}H_{86}O_{22}$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 0.76 (3H, s, H-25), 0.95 (6H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-24, 29), 1.10 (3H, s, H-23), 1.21 (3H, s, H-26), 1.47 (3H, s, H-27), 1.74 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, Rha- $CH_3$ ), 3.09 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-28a), 3.11 (1H, dd,  $J = 11.5, 9.5$  Hz, H-3), 3.49 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-28b), 4.88 (1H, s, Ara-H-1), 5.19 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, inner Glc-H-1), 5.31 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, terminal Glc-H-1), 6.35 (1H, s, Rha-H-1), 9.56 (1H, s, H-30);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 39.0 (C-1), 26.3 (C-2), 88.9 (C-3), 39.4 (C-4), 55.4 (C-5), 17.7 (C-6), 34.1 (C-7), 42.3 (C-8), 50.2 (C-9), 36.6 (C-10), 18.9 (C-11), 32.4 (C-12), 86.1 (C-13), 44.4 (C-14), 36.6 (C-15), 76.7 (C-16), 43.8 (C-17), 53.1 (C-18), 33.2 (C-19), 48.1 (C-20), 30.3 (C-21), 32.1 (C-22), 27.8 (C-23), 16.2 (C-24), 16.1 (C-25), 18.3 (C-26), 19.5 (C-27), 77.4 (C-28), 23.9 (C-29), 207.3 (C-30); Ara: 104.2 (C-1), 80.1 (C-2), 72.1 (C-3), 74.4 (C-4), 63.2 (C-5); inner-Glc: 102.8 (C-1), 77.1 (C-2), 79.3 (C-3), 71.6 (C-4), 78.1 (C-5), 62.4 (C-6); Rha: 101.3 (C-1), 72.1 (C-2), 72.5 (C-3), 74.6 (C-4), 69.2 (C-5), 18.7 (C-6); terminal-Glc: 105.3 (C-1), 76.1 (C-2), 77.8 (C-3), 71.6 (C-4), 77.8 (C-5), 62.7 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 10 为百两金皂苷 B。

化合物 11: 白色晶体 (甲醇), mp 239~240 °C。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 0.83 (3H, s, H-25), 1.01 (3H, s, H-24), 1.02 (3H, s, H-29), 1.16 (3H, s, H-23), 1.28 (3H, s, H-26), 1.54 (3H, s, H-27), 1.81 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, Rha-H-6), 4.96 (1H, s, Ara-H-1), 5.25 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, inner Glc-H-1), 5.38 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, terminal Glc-H-1), 6.42 (1H, s, Rha-H-1), 9.63 (1H, s, H-30);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 39.5 (C-1), 26.8 (C-2), 89.5 (C-3), 39.9 (C-4), 55.9 (C-5), 18.2 (C-6), 34.7 (C-7), 42.9 (C-8), 50.7 (C-9), 37.2 (C-10), 19.5 (C-11), 33.7 (C-12), 86.7 (C-13), 44.9 (C-14), 37.1 (C-15), 77.3 (C-16), 44.4 (C-17), 53.6 (C-18), 33.0 (C-19), 48.6 (C-20), 30.8 (C-21), 32.7 (C-22), 28.4 (C-23), 16.8 (C-24), 16.7 (C-25), 18.9 (C-26), 20.1 (C-27), 77.6 (C-28), 24.4 (C-29), 207.9 (C-30); Ara: 104.7 (C-1), 79.9 (C-2), 72.2 (C-3), 78.7 (C-4), 63.2 (C-5); inner-Glc: 105.7 (C-1), 74.1 (C-2), 79.2 (C-3), 78.0 (C-4), 77.7 (C-5), 62.6 (C-6); Rha: 101.9 (C-1), 72.7 (C-2), 73.0 (C-3), 75.0 (C-4),

69.8 (C-5), 19.3 (C-6); terminal-Glc: 103.4 (C-1), 76.7 (C-2), 78.4 (C-3), 72.1 (C-4), 78.4 (C-5), 63.0 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 11 为 ardicrenin。

#### 参考文献

- [1] 贺又舜, 杜方麓, 潘清平, 等. 湖南药物志 (第 3 卷) [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2004.
- [2] 方 鼎, 沙文兰, 陈秀香, 等. 广西药用植物名录 [M]. 南宁: 广西人民出版社, 1986.
- [3] 江苏省植物研究所. 新华本草纲要 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.
- [4] 贵州省中医研究所. 贵州中草药名录 [M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1988.
- [5] 国家中医药管理局编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [6] 梅 玲. 伏康树和圆果罗伞的化学成分研究及五种民间药用植物抗肿瘤活性筛选 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2012.
- [7] Pablo N, Norio N, Dionisio O, *et al.* Parathesilactones and parathesiquinones from branches of *Parathesis amplifolia* [J]. *Pharm Biol*, 2006, 44(5): 328-335.
- [8] Vlahov G. Application of NMR to the study of olive oils [J]. *Progr Nucl Magn Reson Spectros*, 1999, 35(4): 341-357.
- [9] Abraham A W, Antje H, Christina T, *et al.* Design, synthesis and antimycobacterial activities of 1-methyl-2-alkenyl-4(1H)-quinolones [J]. *Bioorg Med Chem*, 2011, 19(1): 567-579.
- [10] Hwang B Y, Su B N, Chai H, *et al.* Silvestrol and episilvestrol, potential anticancer rocaglate derivatives from *Aglaia silvestris* [J]. *J Org Chem*, 2004, 69: 3350-3358.
- [11] Rita C S N, Viviane G O, Saulo L, *et al.* Characterization of bergenin in *Endopleura uchi* bark and its anti-inflammatory activity [J]. *J Braz Chem Soc*, 2009, 20(6): 1060-1064.
- [12] Phan V K, Nguyen T M, Chau V W, *et al.* Two new C-glucosyl benzoic acids and flavonoids from *Mallotus nanus* and their antioxidant activity [J]. *Arch Pharm Res*, 2010, 33(2): 203-208.
- [13] 罗晓东, 吴少华, 马云保, 等. 椿叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2001, 32(5): 390-391.
- [14] 邵 波, 郭洪祝, 果德安. 菝葜中黄酮和二苯乙烯类成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(11): 1700-1703.
- [15] 冯子明, 王映红, 张培成. 马银花的化学成分研究 [J]. 药学报, 2005, 40(2): 150.
- [16] Jia Z H, Koike K, Ohmoto T C, *et al.* Triterpenoid saponins from *Ardisia crenata* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(5): 1389-1396.
- [17] 黄新安, 胡英杰, 邓文娣, 等. 巴东过路黄中三萜皂苷及其体外抗肿瘤活性研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2007, 15(4): 363-365.