

羊角棉中非生物碱类化学成分研究

李淑敏¹, 杨俊玲¹, 刘艳萍^{1,2*}, 付艳辉^{2*}

1. 山东药品食品职业学院, 山东 威海 264210

2. 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 571158

摘要: 目的 研究夹竹桃科植物羊角棉 *Alstonia mairei* 枝叶中的非生物碱类化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、反相硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及制备型高效液相色谱等方法进行分离, 采用理化分析以及 NMR 谱和 MS 谱等谱学方法鉴定化合物的结构。结果 从羊角棉枝叶 90%乙醇提取物的石油醚萃取部位中分离得到了 18 个化合物, 分别鉴定为羽扇豆醇 (1)、30-醛基羽扇豆醇 (2)、羽扇豆醇乙酸酯 (3)、 α -香树酯醇 (4)、 α -香树酯酮 (5)、23-羟基熊果酸 (6)、 β -香树酯醇 (7)、 β -香树酯酮 (8)、山楂酸 (9)、木栓醇 (10)、木栓酮 (11)、杨芽黄素 (12)、5,6-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (13)、5,3'-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮 (14)、7-羟基-5,3',4'-三甲氧基黄酮 (15)、5,7,3',4'-四甲氧基黄酮 (16)、5-羟基-6,7,8,4'-四甲氧基黄酮 (17) 和 5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮 (18)。结论 化合物 1 为首次从羊角棉中分离得到, 其他化合物均为首次从鸡骨常山属植物中分离得到。

关键词: 夹竹桃科; 羊角棉; 23-羟基熊果酸; 杨芽黄素; 5,7,3',4'-四甲氧基黄酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)18-2683-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.18.004

Studies on non-alkaloid constituents from *Alstonia mairei*

LI Shu-min¹, YANG Jun-ling¹, LIU Yan-ping^{1,2}, FU Yan-hui²

1. Shandong Drug and Food Vocational College, Weihai 264210, China

2. Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry, Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

Abstract: Objective To study the non-alkaloid constituents from the stems and leaves of *Alstonia mairei*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel, ODS, Sephadex LH-20 gel column chromatographies, and preparative HPLC. Their structures were determined by physicochemical properties, spectral data, as well as comparisons with the data in literature. **Results** Eighteen compounds were isolated from the petroleum ether fraction of 90% ethanol extract from the stems and leaves of *A. mairei*, and identified as lupeol (1), 30-oxo-lupeol (2), lupenyl acetate (3), α -amyrin (4), α -amyrenone (5), 23-hydroxyursolic acid (6), β -amyrin (7), β -amyrenone (8), maslinic acid (9), friedelinol (10), friedelin (11), tectochrysin (12), 5,6-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (13), 5,3'-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone (14), 7-hydroxy-5,3',4'-trimethoxyflavone (15), 5,7,3',4'-tetramethoxyflavone (16), 5-hydroxy-6,7,8,4'-tetramethoxyflavone (17), and 5-hydroxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxyflavone (18). **Conclusion** All compounds are isolated from *A. mairei* for the first time. In addition to compound 1, the other compounds are isolated from the plants of *Alstonia* R. Br. for the first time.

Key words: Apocynaceae; *Alstonia mairei* Lévl.; 23-hydroxyursolic acid; tectochrysin; 5,7,3',4'-tetramethoxyflavone

夹竹桃科 (Apocynaceae) 鸡骨常山属 *Alstonia* R. Br. 植物全世界约有 50 种, 分布于非洲和亚洲至波里尼西亚, 我国有 6 种, 产西南部和南部^[1]。该属植物富含单萜吲哚生物碱, 且大多具显著生物活性^[2-7]。羊角棉 *Alstonia mairei* Lévl. 为夹竹桃科鸡

骨常山属植物, 为我国特有种, 分布于云南、贵州和四川, 以根和叶入药, 具有清热、解毒、止痛、止血和排脓生肌等功效, 可用于治疗外伤出血和疮毒等^[1]。本课题组一直致力于富含生物碱的热带药用植物的化学成分及其药理活性研究, 在前期研究

收稿日期: 2015-06-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21302181); 海南省应用技术研发与示范推广专项 (ZDXM2015063); 海南省自然科学基金 (2014027) 海南省高校科研项目 (HNKY2014-41)

作者简介: 李淑敏, 女, 副教授, 主要从事药物化学的研究与教学。E-mail: whlishumin@163.com

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

中发现羊角棉枝叶的乙醇提取液具有显著的抗肿瘤活性,经系统查阅文献发现,对羊角棉的化学成分研究较罕见,且仅对其中生物碱类化学成分进行过研究^[6-7],对其中非生物碱类化学成分的研究未见报道。为了进一步阐明羊角棉药效物质基础,本实验对羊角棉枝叶中的非生物碱类化学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了 18 个化合物,分别鉴定为羽扇豆醇(lupeol, **1**)、30-醛基羽扇豆醇(30-oxo-lupeol, **2**)、羽扇豆醇乙酸酯(lupenyl acetate, **3**)、 α -香树酯醇(α -amyrin, **4**)、 α -香树酯酮(α -amyrenone, **5**)、23-羟基熊果酸(23-hydroxyursolic acid, **6**)、 β -香树酯醇(β -amyrin, **7**)、 β -香树酯酮(β -amyrenone, **8**)、山楂酸(maslinic acid, **9**)、木栓醇(friedelinol, **10**)、木栓酮(friedelin, **11**)、杨芽黄素(tectochrysin, **12**)、5,6-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮(5,6-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, **13**)、5,3'-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮(5,3'-dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, **14**)、7-羟基-5,3',4'-三甲氧基黄酮(7-hydroxy-5,3',4'-trimethoxyflavone, **15**)、5,7,3',4'-四甲氧基黄酮(5,7,3',4'-tetramethoxyflavone, **16**)、5-羟基-6,7,8,4'-四甲氧基黄酮(5-hydroxy-6,7,8,4'-tetramethoxyflavone, **17**)和 5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮(5-hydroxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxyflavone, **18**)。除化合物 **1** 为首次从羊角棉中分离得到以外,其他化合物均为首次从鸡骨常山属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400 型超导核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Finnigan LCQ Advantage MAX 型质谱仪(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×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 半制备型色谱柱(250 mm×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); 所用试剂均为分析纯试剂。

羊角棉枝叶于 2014 年 5 月采集于云南省昭通市,经海南师范大学生命科学学院钟琼芯教授鉴定为夹竹桃科鸡骨常山属植物羊角棉 *Alstonia mairei* Lévl. 的枝叶,凭证标本(20140501)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

羊角棉的干燥枝叶 9.0 kg,粉碎,90%乙醇冷浸提取,每次冷浸 1 周,提取 3 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进行萃取,回收溶剂后得石油醚部位 162.6 g 和醋酸乙酯部位 280.8 g。石油醚部位经硅胶(100~200 目)柱色谱分离,石油醚-丙酮(100:0→0:100)为洗脱剂梯度洗脱得到 6 个流分(Fr. 1~8)。Fr. 2 (10.6 g)经硅胶(200~300 目)柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100)为洗脱剂梯度洗脱得 5 个亚流分 Fr. 2A~2F。Fr. 2A 经硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(19:1)等度洗脱得到化合物 **1** (58.4 mg)、**3** (15.9 mg) 和 **7** (16.2 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** (11.6 mg)、**4** (22.6 mg) 和 **8** (19.6 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 **5** (15.8 mg)、**9** (9.6 mg) 和 **11** (44.2 mg); Fr. 2D 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇)纯化得到化合物 **6** (13.6 mg) 和 **10** (38.3 mg)。Fr. 3 (25.8 g)经 ODS 反相柱色谱,甲醇-水(50:50→100:0)梯度洗脱,得到 5 个亚流分 Fr. 3A~3E。Fr. 3A 经制备型高效液相色谱,以甲醇-水(85:15)为流动相,得到化合物 **12** (9.6 mg)、**15** (32.6 mg)、**17** (16.2 mg) 和 **18** (36.6 mg); Fr. 3B 经制备型高效液相色谱,以甲醇-水(75:25)为流动相,得到化合物 **13** (12.4 mg)、**14** (18.9 mg) 和 **16** (32.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性;分子式为 C₃₀H₅₀O, ESI-MS m/z : 427 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.68 (1H, brs, H-29a), 4.60 (1H, brs, H-29b), 3.19 (1H, dd, J =10.8, 5.0 Hz, H-3), 1.68 (3H, s, H-30), 1.01 (3H, s, H-28), 0.97 (3H, s, H-27), 0.94 (3H, s, H-26), 0.83 (3H, s, H-25), 0.81 (3H, s, H-24), 0.78 (3H, s, H-23); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 145.1 (C-20), 110.2 (C-29), 79.3 (C-3), 55.6 (C-5), 50.9 (C-9), 49.0 (C-18), 48.1 (C-19), 42.9 (C-17), 42.2 (C-14), 40.8 (C-8), 40.1 (C-22), 38.9 (C-1), 38.5 (C-4), 38.0 (C-13), 36.8 (C-10), 35.6 (C-16), 34.4 (C-7), 30.3 (C-21), 29.8 (C-2), 28.0 (C-23), 27.6 (C-15), 25.4 (C-12), 20.9 (C-11), 19.3 (C-30), 18.4 (C-6), 18.1

(C-28), 16.2 (C-25), 15.5 (C-26), 15.4 (C-24), 14.2 (C-27)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[8], 故鉴定化合物 **1** 为羽扇豆醇。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性; 分子式为 $C_{30}H_{48}O_2$, ESI-MS m/z : 441 $[M+H]^+$, 463 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.49 (1H, brs, H-30), 6.28 (1H, brs, H-29a), 5.88 (1H, brs, H-29b), 3.21 (1H, dd, $J = 11.0, 4.8$ Hz, H-3), 1.00 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-23), 0.91 (3H, s, H-27), 0.80 (3H, s, H-28), 0.78 (3H, s, H-25), 0.68 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 195.0 (C-30), 156.9 (C-20), 133.1 (C-29), 78.9 (C-3), 54.8 (C-5), 51.2 (C-18), 50.1 (C-9), 42.8 (C-17), 42.7 (C-14), 40.9 (C-8), 40.1 (C-22), 39.2 (C-4), 38.9 (C-1), 37.9 (C-13), 37.0 (C-10), 36.6 (C-19), 35.4 (C-16), 34.3 (C-7), 32.9 (C-21), 28.1 (C-23), 27.8 (C-12), 27.6 (C-15), 27.3 (C-2), 21.0 (C-11), 18.6 (C-6), 17.9 (C-28), 16.1 (C-25), 15.8 (C-26), 15.4 (C-24), 14.3 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为 30-醛基羽扇豆醇。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性。分子式为 $C_{32}H_{52}O_2$, ESI-MS m/z : 469 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.72 (1H, brs, H-29a), 4.61 (1H, brs, H-29b), 4.48 (1H, dd, $J = 11.6, 6.8$ Hz, H-3), 2.12 (3H, s, CH_3CO), 1.71 (3H, s, H-30), 1.08 (3H, s, CH_3), 1.03 (3H, s, CH_3), 0.94 (3H, s, CH_3), 0.91 (3H, s, CH_3), 0.87 (3H, s, CH_3), 0.79 (3H, s, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 171.2 (CH_3CO), 150.8 (C-20), 109.6 (C-29), 80.9 (C-3), 55.7 (C-5), 50.8 (C-9), 49.1 (C-18), 48.6 (C-19), 43.0 (C-17), 42.7 (C-14), 40.1 (C-22), 39.8 (C-8), 38.5 (C-1), 38.2 (C-13), 37.6 (C-4), 36.9 (C-10), 35.7 (C-16), 34.8 (C-7), 29.7 (C-21), 27.9 (C-23), 27.6 (C-15), 25.7 (C-12), 23.6 (C-2), 22.0 (CH_3CO), 21.8 (C-11), 19.8 (C-30), 18.5 (C-6), 18.1 (C-28), 16.9 (C-25), 16.4 (C-26), 15.7 (C-24), 14.9 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为羽扇豆醇乙酸酯。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性; 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 : 5.21 (1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-12), 3.20 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-3), 1.12 (3H, s, H-27), 1.06 (3H, s,

H-23), 1.03 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-24), 0.93 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-29), 0.89 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-30), 0.85 (3H, s, H-28), 0.79 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 139.2 (C-13), 124.7 (C-12), 79.0 (C-3), 59.1 (C-18), 55.4 (C-5), 47.9 (C-9), 41.8 (C-14), 41.5 (C-22), 40.3 (C-8), 39.8 (C-20), 39.2 (C-19), 38.8 (C-4), 38.4 (C-1), 36.7 (C-10), 33.6 (C-17), 32.8 (C-7), 32.6 (C-21), 28.7 (C-15), 28.5 (C-23), 28.4 (C-28), 27.8 (C-2), 26.9 (C-16), 24.3 (C-11), 23.3 (C-27), 22.1 (C-30), 19.0 (C-6), 18.7 (C-29), 17.8 (C-26), 17.3 (C-25), 16.1 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为 α -香树酯醇。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性; 分子式为 $C_{30}H_{48}O$, ESI-MS m/z : 425 $[M+H]^+$, 447 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.18 (1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-12), 1.10 (3H, s, H-27), 1.06 (3H, s, H-23), 1.03 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-24), 0.96 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-29), 0.89 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-30), 0.86 (3H, s, H-28), 0.82 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 217.8 (C-3), 139.8 (C-13), 124.3 (C-12), 58.9 (C-18), 55.4 (C-5), 47.5 (C-4), 47.2 (C-9), 42.5 (C-14), 41.6 (C-22), 40.2 (C-8), 39.8 (C-20), 39.7 (C-19), 39.6 (C-1), 36.8 (C-10), 34.3 (C-2), 34.0 (C-17), 32.6 (C-7), 31.4 (C-21), 29.0 (C-15), 28.9 (C-28), 28.3 (C-23), 26.7 (C-16), 23.6 (C-11), 23.3 (C-27), 21.8 (C-24), 21.4 (C-30), 20.1 (C-6), 17.8 (C-29), 17.2 (C-26), 15.9 (C-25)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为 α -香树酯酮。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性; 分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$, ESI-MS m/z : 473 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.47 (1H, t, $J = 3.8$ Hz, H-12), 4.19 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-3), 4.16 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-23a), 3.71 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-23b), 2.58 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-18), 1.96 (3H, s, H-27), 1.77 (3H, s, H-24), 1.08 (3H, s, H-25), 1.03 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-29), 0.99 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.8 (C-28), 139.2 (C-13), 125.5 (C-12), 79.2 (C-3), 66.0 (C-23), 53.4 (C-18), 47.9 (C-5), 48.6 (C-9), 48.5 (C-17), 42.9 (C-4), 42.7 (C-14), 39.9 (C-8), 39.6 (C-19), 39.3 (C-20), 39.0 (C-1), 38.6

(C-10), 37.4 (C-22), 33.3 (C-7), 31.0 (C-21), 28.5 (C-15), 26.1 (C-2), 24.9 (C-16), 24.0 (C-11), 23.6 (C-27), 21.3 (C-30), 18.4 (C-6), 17.6 (C-26), 17.6 (C-29), 17.1 (C-25), 15.8 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为 23-羟基熊果酸。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性; 分子式为 $C_{30}H_{50}O$, ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.49 (1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-12), 3.51 (1H, m, H-3), 1.19, 1.13, 1.10, 1.05, 1.03, 0.99, 0.83 (3H $\times$ 7, s, 7 $\times$ -CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 145.8 (C-13), 122.1 (C-12), 78.9 (C-3), 55.7 (C-5), 48.1 (C-9), 47.6 (C-18), 46.7 (C-19), 41.8 (C-14), 40.0 (C-8), 38.9 (C-4), 38.5 (C-1), 37.3 (C-10), 36.9 (C-22), 34.5 (C-21), 33.6 (C-29), 33.1 (C-17), 30.9 (C-20), 28.8 (C-28), 28.3 (C-23), 27.5 (C-2), 27.0 (C-16), 26.6 (C-15), 26.0 (C-27), 23.9 (C-11), 23.6 (C-30), 19.1 (C-6), 18.6 (C-6), 17.2 (C-26), 16.1 (C-24), 15.8 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为 β -香树酯醇。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性; 分子式为 $C_{30}H_{48}O$, ESI-MS m/z : 425 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.38 (1H, t, $J = 4.2$ Hz, H-12), 1.18, 1.12, 1.09, 1.03, 0.99, 0.95, 0.86 (3H $\times$ 7, s, 7 $\times$ -CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 217.8 (C-3), 145.6 (C-13), 121.8 (C-12), 55.8 (C-5), 47.6 (C-4), 47.3 (C-18), 46.9 (C-9), 46.8 (C-19), 42.0 (C-14), 39.8 (C-8), 39.3 (C-1), 37.4 (C-22), 36.8 (C-10), 34.8 (C-21), 34.3 (C-2), 33.6 (C-29), 32.5 (C-17), 32.3 (C-7), 31.1 (C-20), 28.8 (C-28), 23.9 (C-11), 26.9 (C-16), 26.6 (C-23), 26.3 (C-15), 25.8 (C-27), 23.8 (C-30), 21.5 (C-24), 20.3 (C-6), 17.4 (C-26), 15.8 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为 β -香树酯酮。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性; 分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$, ESI-MS m/z : 473 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 5.52 (1H, t, $J = 3.8$, H-12), 1.36, 1.26, 1.10, 1.03, 1.00, 0.98, 0.91 (3H $\times$ 7, s, CH₃ $\times$ 7); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 180.2 (C-28), 144.9 (C-13), 122.8 (C-12), 83.8 (C-3), 68.9 (C-2), 56.3 (C-5), 48.4 (C-9), 47.8 (C-19), 46.9 (C-17), 46.4 (C-1), 42.5 (C-14), 42.1 (C-18), 39.9 (C-8), 39.6 (C-4), 38.4 (C-10), 34.2

(C-21), 33.5 (C-29), 33.5 (C-22), 33.2 (C-7), 31.1 (C-20), 29.7 (C-23), 28.6 (C-15), 26.8 (C-27), 23.9 (C-16), 23.7 (C-30), 23.4 (C-11), 18.9 (C-6), 18.1 (C-26), 17.5 (C-24), 16.9 (C-25)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为山楂酸。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性; 分子式为 $C_{30}H_{52}O$, ESI-MS m/z : 429 $[M+H]^+$, 451 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.21 (3H, s, H-28), 1.06 (3H, s, H-27), 1.02 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-30), 0.89 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-23), 0.87 (3H, s, H-24), 0.76 (3H, s, H-25); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 72.8 (C-3), 61.6 (C-10), 53.9 (C-8), 49.1 (C-4), 42.6 (C-18), 42.0 (C-6), 39.7 (C-5), 39.6 (C-22), 38.1 (C-14), 37.6 (C-13), 37.3 (C-9), 36.3 (C-2), 35.8 (C-11), 35.2 (C-16), 35.0 (C-19), 34.8 (C-30), 32.3 (C-21), 32.1 (C-28), 31.9 (C-15), 31.6 (C-29), 30.3 (C-12), 29.8 (C-17), 28.5 (C-20), 20.1 (C-27), 18.6 (C-25), 18.2 (C-26), 17.6 (C-7), 16.8 (C-24), 16.7 (C-1), 11.1 (C-23)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为木栓醇。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性; 分子式为 $C_{30}H_{50}O$, ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.42 (1H, dd, $J = 4.8, 2.2$ Hz, H-2a), 2.39 (1H, dd, $J = 4.8, 2.2$ Hz, H-2b), 2.35 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-4), 1.18 (3H, s, H-28), 1.08 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-23), 0.86 (3H, s, H-25), 0.69 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 213.1 (C-3), 59.6 (C-10), 58.1 (C-4), 52.9 (C-8), 42.8 (C-18), 42.5 (C-5), 41.7 (C-2), 41.5 (C-6), 40.0 (C-13), 39.6 (C-22), 38.2 (C-14), 37.7 (C-9), 36.3 (C-16), 36.0 (C-11), 35.5 (C-19), 35.2 (C-29), 32.9 (C-21), 32.5 (C-15), 32.1 (C-28), 31.9 (C-30), 31.7 (C-17), 30.7 (C-12), 28.5 (C-20), 22.8 (C-1), 20.5 (C-26), 19.0 (C-27), 18.3 (C-7), 17.9 (C-25), 15.1 (C-24), 7.2 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **11** 为木栓酮。

化合物 **12**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应阳性; 分子式为 $C_{16}H_{12}O_4$, ESI-MS m/z : 269 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.78 (1H, s, 5-OH), 7.86 (2H, t, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'),

7.59~7.66 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.32 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 3.89 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.9 (C-4), 165.3 (C-7), 163.9 (C-2), 161.7 (C-5), 157.8 (C-9), 131.9 (C-4'), 131.1 (C-1'), 129.0 (C-3', 5'), 126.5 (C-2', 6'), 106.3 (C-10), 105.8 (C-3), 98.1 (C-6), 92.8 (C-8), 55.8 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为杨茅黄素。

化合物 **13**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应阳性; 分子式为 C₁₇H₁₄O₆, ESI-MS m/z : 315 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.56 (1H, s, 5-OH), 8.72 (1H, s, 6-OH), 8.08 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 7.09 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.96 (1H, s, H-3), 6.88 (1H, s, H-8), 3.90 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.86 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.9 (C-4), 163.2 (C-2), 162.3 (C-4'), 154.6 (C-7), 150.0 (C-5), 146.4 (C-9), 129.8 (C-6), 128.2 (C-2', 6'), 122.9 (C-1'), 114.6 (C-3', 5'), 104.9 (C-10), 103.2 (C-3), 91.5 (C-8), 56.6 (4'-OCH₃), 55.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为 5,6-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。

化合物 **14**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应阳性; 分子式为 C₁₇H₁₄O₆, ESI-MS m/z : 315 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 8.92 (1H, s, 3'-OH), 7.49 (1H, dd, $J = 8.6, 2.0$ Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.08 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.72 (1H, s, H-3), 6.68 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.28 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 3.88 (3H, s, 7-OCH₃), 3.81 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 182.1 (C-4), 165.4 (C-7), 163.9 (C-2), 160.9 (C-5), 157.6 (C-9), 150.9 (C-4'), 146.89 (C-3'), 122.8 (C-1'), 119.1 (C-6'), 112.6 (C-2'), 112.2 (C-5'), 104.7 (C-10), 103.9 (C-3), 98.4 (C-6), 93.1 (C-8), 56.4 (4'-OCH₃), 55.8 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **14** 为 5,3'-二羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。

化合物 **15**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应阳性; 分子式为 C₁₈H₁₆O₆, ESI-MS m/z : 329 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.72 (1H, s, 5-OH), 7.58 (1H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, H-6'), 7.51 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.10 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.71 (1H, s, H-3), 6.60 (1H, d, $J = 2.0$

Hz, H-8), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.83 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.80 (3H, s, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.3 (C-4), 162.2 (C-7), 160.6 (C-5), 159.5 (C-2), 158.9 (C-9), 151.3 (C-4'), 148.8 (C-3'), 123.4 (C-1'), 119.2 (C-6'), 112.1 (C-5'), 109.2 (C-2'), 107.5 (C-10), 106.8 (C-3), 96.7 (C-6), 95.5 (C-8), 57.2 (3'-OCH₃), 56.9 (4'-OCH₃), 55.6 (5'-OCH₃)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为 7-羟基-5,3',4'-三甲氧基黄酮。

化合物 **16**: 淡黄色无定形粉末, 盐酸-镁粉反应阳性; 分子式为 C₁₉H₁₈O₆, ESI-MS m/z : 343 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.51 (1H, dd, $J = 8.8, 1.8$ Hz, H-6'), 7.28 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5'), 6.61 (1H, s, H-3), 6.51 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.32 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.96 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.95 (3H, s, 5-OCH₃), 3.93 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 178.1 (C-4), 164.0 (C-7), 161.1 (C-2), 160.9 (C-5), 160.0 (C-9), 151.9 (C-4'), 149.4 (C-3'), 123.9 (C-1'), 119.8 (C-6'), 110.9 (C-5'), 109.5 (C-10), 108.8 (C-2'), 107.9 (C-3), 96.5 (C-6), 93.1 (C-8), 56.6 (4'-OCH₃), 56.3 (5-OCH₃), 55.9 (3'-OCH₃), 55.6 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **16** 为 5,7,3',4'-四甲氧基黄酮。

化合物 **17**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应阳性; 分子式为 C₁₉H₁₈O₇, ESI-MS m/z : 359 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.96 (1H, s, 5-OH), 7.28 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.36 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.21 (1H, s, H-3), 3.24 (3H, s, 6-OCH₃), 3.18 (3H, s, 7-OCH₃), 3.11 (3H, s, 8-OCH₃), 3.08 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 182.6 (C-4), 164.3 (C-2), 162.7 (C-4'), 153.1 (C-7), 149.0 (C-5), 145.8 (C-9), 136.4 (C-6), 132.8 (C-8), 128.6 (C-2', 6'), 123.1 (C-1'), 115.3 (C-3', 5'), 106.8 (C-10), 104.1 (C-3), 62.5 (6-OCH₃), 62.1 (7-OCH₃), 60.8 (8-OCH₃), 55.8 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **17** 为 5-羟基-6,7,8,4'-四甲氧基黄酮。

化合物 **18**: 淡黄色无定形粉末, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应阳性; 分子式为 C₂₀H₂₀O₈, ESI-MS m/z : 389 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.08 (1H, s, 5-OH), 7.56 (1H, dd, $J = 8.0, 2.2$ Hz,

H-6'), 7.38 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.01 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.61 (1H, s, H-3), 4.08 (3H, s, 6-OCH₃), 3.98 (3H, s, 7-OCH₃), 3.97 (3H, s, 8-OCH₃), 3.95 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.93 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 182.8 (C-4), 163.9 (C-2), 152.8 (C-4'), 152.4 (C-7), 149.8 (C-3'), 149.6 (C-9), 145.8 (C-5), 135.9 (C-6), 132.8 (C-8), 124.1 (C-1'), 119.9 (C-6'), 111.6 (C-5'), 109.2 (C-2'), 106.8 (C-10), 103.9 (C-3), 62.4 (6-OCH₃), 61.9 (7'-OCH₃), 60.9 (8-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 56.2 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **18** 为 5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮。

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 (第63卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [2] Zhang L, Hua Z Q, Song Y, *et al.* Monoterpenoid indole alkaloids from *Alstonia rupestris* with cytotoxic, antibacterial and antifungal activities [J]. *Fitoterapia*, 2014, 97: 142-147.
- [3] Yang X W, Yang C P, Jiang L P, *et al.* Indole alkaloids with new skeleton activating neural stem cells [J]. *Org Lett*, 2014, 16(21): 5808-5811.
- [4] Arai H, Zaima K, Mitsuta E, *et al.* Alstiphyllanines I-O, ajmaline type alkaloids from *Alstonia macrophylla* showing vasorelaxant activity [J]. *Bioorg Med Chem*, 2012, 20(11): 3454-3459.
- [5] Singh D, Arya P V, Sharma A, *et al.* Modulatory potential of α -amyrin against hepatic oxidative stress through antioxidant status in wistar albino rats [J]. *J Ethnopharm*, 2015, 161: 186-193.
- [6] Cai X H, Zeng C X, Feng T, *et al.* Monoterpenoid indole alkaloids from *Alstonia mairei* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93(10): 2037-2044.
- [7] 李朝明, 苏 健, 穆 青, 等. 羊角棉根的吲哚生物碱 [J]. 云南植物研究, 1998, 20(2): 244-246.
- [8] 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.
- [9] 王 蓓, 梅文莉, 左文健, 等. 白花地胆草的抗菌活性成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2012, 20(4): 413-417.
- [10] 刘金磊, 潘争红, 苏 涛, 等. 壮药干花豆枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1071-1074.
- [11] 祁翠翠, 陈光英, 陈文豪, 等. 大果榕根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(22): 3127-3130.
- [12] 郭良君, 谭兴起, 郑 巍, 等. 地瓜藤化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(9): 1709-1711.
- [13] 李路军, 虞丽娟, 吴正治, 等. 柔荑香茶菜醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(3): 339-343.
- [14] 韦建华, 陈 君, 蔡少芳, 等. 倒地铃化学成分研究 I [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1509-1511.
- [15] 廖时余, 蒋建勤. 黄瑞香茎皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(7): 1263-1266.
- [16] 冯萌萌, 张艳侠, 夏 兵, 等. 滇虎榛叶的化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2013, 44(19): 2650-2656.
- [17] 张锐泽, 徐燕杰, 熊 娟, 等. 薯蓣的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(20): 2812-2815.
- [18] 刘艳萍, 黄立刚, 李科凯, 等. 玫瑰树中非生物碱类化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(6): 798-802.
- [19] 王红程, 李建绪, 李 华, 等. 益智仁化学成分研究 [J]. 药学研究, 2013, 32(10): 559-561.
- [20] 亢文佳, 富艳彬, 李达翔, 等. 荔枝草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(11): 1589-1592.
- [21] 单 晶, 王晓中, 马彦冬, 等. 九里香叶黄酮类成分的研究 I [J]. 中国药学杂志, 2015, 45(24): 1910-1912.
- [22] 王晓中, 马彦冬, 李绪文, 等. 九里香叶中甲氧基黄酮类化合物的 NMR 研究 [J]. 波谱学杂志, 2007, 24(3): 341-346.
- [23] 王存琴, 王 磊, 李宝晶, 等. 大叶冬青的黄酮类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 32(2): 258-261.
- [24] 张援虎, 刘 颖, 胡 峻, 等. 薄荷中黄酮类成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(4): 512-514.