

毛叶鹰爪花中化学成分研究

王同为^{1,2}, 黄丽刚², 陈光英², 韩长日², 宋小平², 付艳辉^{2*}, 赵成爱^{1*}

1. 吉林农业大学资源与环境学院, 吉林 长春 130118

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 研究番荔枝科鹰爪花属植物毛叶鹰爪花 *Artabotrys pilosus* 枝叶中的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、反相硅胶柱色谱、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、NMR 谱和 MS 谱等谱学方法鉴定化合物的结构。结果 从毛叶鹰爪花枝叶 90%乙醇提取物的醋酸乙酯部位中分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为达玛二烯醇乙酸酯(1)、羽扇豆醇(2)、羽扇豆醇乙酸酯(3)、白桦酸(4)、熊果醇(5)、熊果酸(6)、 β -香树脂醇(7)、古柯二醇(8)、木栓醇(9)、木栓酮(10)、 α -波菜甾酮(11)、豆甾-7-烯-3 β -醇(12)、豆甾-5-烯-3 β -醇-7-酮(13)、豆甾-3,6-二酮(14)、豆甾醇(15)和 β -谷甾醇(16)。结论 化合物 15 和 16 为首次从毛叶鹰爪花中分离得到, 其他化合物为首次从鹰爪花属植物中分离得到。

关键词: 毛叶鹰爪花; 三萜类化合物; 甾体类化合物; 达玛二烯醇乙酸酯; 羽扇豆醇; 熊果酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2016)10-1670-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.10.008

Studies on chemical constituents from *Artabotrys pilosus*

WANG Tong-wei^{1,2}, HUANG Li-gang², CHEN Guang-ying², HAN Chang-ri², SONG Xiao-ping², FU Yan-hui², ZHAO Cheng-ai¹

1. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

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

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from twigs and leaves of *Artabotrys pilosus*. **Methods** The chemical constituents of *A. pilosus* 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** Sixteen compounds were isolated from the acetic ether fraction of 90% ethanol extract from the twigs and leaves of *A. pilosus*, and identified as dammaradienylacetate (1), lupeol (2), lupenyl acetate (3), betulinic acid (4), uvaol (5), ursolic acid (6), β -amyrin (7), erythrodilol (8), friedelinol (9), friedelin (10), α -spinasterone (11), stigmast-7-ene-3 β -ol (12), stigmast-5-ene-3 β -ol-7-one (13), stigmastan-3,6-diketone (14), stigmasterol (15), and β -sitosterol (16). **Conclusion** All compounds are isolated from *A. pilosus* for the first time. Except for compounds 15 and 16, other compounds are isolated from the plants of *Artabotrys* R. Br. for the first time.

Key words: *Artabotrys pilosus* Merr. et Chun; triterpenoids; steroids; dammaradienylacetate; lupeol; ursolic acid

番荔枝科(Annonaceae)鹰爪花属 *Artabotrys* R. Br. 植物全世界约 100 种, 分布于热带、亚热带地区, 我国有 4 种, 产自西南部至东南部^[1]。在民间, 鹰爪花属植物作为药用植物已有很长历史, 具有清热解毒、消炎止痛的作用, 常用作治疗疟疾和头颈部淋

巴结核。现代药理研究表明, 该属植物具有广泛的生物活性, 如抗肿瘤、抗菌、抗疟以及杀虫等^[2-6]。毛叶鹰爪花 *Artabotrys pilosus* Merr. et Chun 为海南特有植物, 常生于低海拔至中海拔的山地林中^[1]。本课题组在前期研究中发现毛叶鹰爪花乙醇提取物

收稿日期: 2016-01-05

基金项目: 国际科技合作与交流专项项目(2014DFA40850); 国家自然科学基金资助课题(31360069, 21302181); 海南省应用技术研发与示范推广专项(ZDXM2015063); 海南省高校科研项目(HNKY2014-41)

作者简介: 王同为, 男, 硕士研究生, 主要从事活性天然产物的发现。E-mail: wtwei@126.com

***通信作者** 赵成爱, 教授, 硕士生导师, 主要从事活性天然产物的发现与应用。E-mail: zca136@163.com

付艳辉, 副教授, 硕士生导师, 主要从事活性天然产物的发现与应用。E-mail: fuyanhu80@163.com

的醋酸乙酯萃取部位对 A549(人肺癌细胞)、LOVO(人肠癌细胞)、6T-CEM(人T细胞白血病细胞)、及 QGY-7703(人肝癌细胞)等4种癌细胞均有较强的体外增殖抑制作用。尤其是对 LOVO 和 QGY-7703, 其 IC_{50} 分别达到 1.6、3.8 $\mu\text{g/mL}$ 。关于毛叶鹰爪花中化学成分及其生物活性的研究, 仅见本课题组报道其中具有显著细胞毒活性的裂环多氧取代环己烯类化合物^[7]。为了进一步阐明毛叶鹰爪花的药效物质基础, 本实验对毛叶鹰爪花枝叶抗肿瘤活性部位中的化学成分进行了系统研究, 从其枝叶 90%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位中分离得到了 16 个化合物, 分别鉴定为达玛二烯醇乙酸酯(dammaradienylacetate, **1**)、羽扇豆醇(lupeol, **2**)、羽扇豆醇乙酸酯(lupenyl acetate, **3**)、白桦酸(betulinic acid, **4**)、熊果醇(uvaol, **5**)、熊果酸(ursolic acid, **6**)、 β -香树脂醇(β -amyrin, **7**)、古柯二醇(erythrodilol, **8**)、木栓醇(friedelinol, **9**)、木栓酮(friedelin, **10**)、 α -波菜甾酮(α -spinasterone, **11**)、豆甾-7-烯-3 β -醇(stigmast-7-ene-3 β -ol, **12**)、豆甾-5-烯-3 β -醇-7-酮(stigmast-5-ene-3 β -ol-7-one, **13**)、豆甾-3,6-二酮(stigmastan-3,6-diketone, **14**)、豆甾醇(stigmasterol, **15**)和 β -谷甾醇(β -sitosterol, **16**)。化合物 **15** 和 **16** 为首次从毛叶鹰爪花中分离得到, 其他化合物为首次从鹰爪花属植物中分离得到。

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 μm); 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 μm); 中低压制备色谱(瑞士 Buchi 公司); 旋转蒸发仪(日本 EYELA 公司 N-1001 型); 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 μm , Merck 公司); 所用试剂均为分析纯试剂。

毛叶鹰爪花枝叶于 2014 年 4 月采集于海南省昌江县霸王岭自然保护区, 经海南师范大学生命科学学院钟琼芯教授鉴定为番荔枝科鹰爪花属植物毛叶鹰爪花 *Artabotrys pilosus* Merr. et Chun 的枝叶, 凭证标本(20140408)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 提取分离

毛叶鹰爪花的干燥枝叶 40.0 kg, 粉碎后用 90% 乙醇冷浸提取 4 次, 每次冷浸 1 周, 提取液减压浓缩得浸膏 2.8 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萃取部位 260.2 g 和醋酸乙酯萃取部位 780.3 g。醋酸乙酯萃取部位(780.0 g)经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮(100:0 $\rightarrow$ 0:100)为洗脱剂梯度洗脱得到 6 个流分(Fr. 1~6)。Fr. 2(21.5 g)经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯(100:0 $\rightarrow$ 0:100)为洗脱剂梯度洗脱 5 个亚流分(Fr. 2A~2F)。Fr. 2A 经重结晶得到化合物 **15**(423.6 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 **11**(28.5 mg)、**13**(8.9 mg)和 **16**(54.6 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 **4**(19.2 mg)、**12**(32.7 mg)和 **14**(42.8 mg); Fr. 2D 经反复硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(9:1)等度洗脱得到化合物 **3**(16.7 mg)和 **10**(24.6 mg); Fr. 2F 经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇)纯化得到化合物 **2**(13.9 mg)和 **7**(88.3 mg)。Fr. 3(13.4 g)经 ODS 反相柱层析, 甲醇-水(60:40 $\rightarrow$ 100:0)梯度洗脱, 得到 5 个亚流分(Fr. 3A~3F)。Fr. 3B 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(9:1)等度洗脱得到化合物 **5**(45.2 mg)和 **8**(99.6 mg); Fr. 3C 经制备型高效液相以乙腈-水(75:25)为流动相, 得到化合物 **1**(22.8 mg)、**6**(14.3 mg)和 **9**(28.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; C₃₂H₅₂O₂, ESI-MS m/z : 469 [M+H]⁺, 491 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.16 (1H, t, J = 8.8 Hz, H-24), 4.68 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-21), 4.51 (1H, m, H-3), 2.06, 1.74, 1.63, 0.98, 0.90, 0.88, 0.86, 0.85 (3H $\times$ 8, s, CH₃ $\times$ 8); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 170.8 (CH₃CO), 152.6 (C-20), 131.2 (C-25), 124.5 (C-24), 107.2 (C-21), 81.2 (C-3), 56.1 (C-5), 51.3 (C-9), 49.3 (C-14), 47.8 (C-13), 45.3 (C-17), 40.5 (C-8), 38.6 (C-10), 38.1 (C-1), 36.9 (C-4), 35.2 (C-7), 33.9 (C-22), 31.2 (C-15), 29.0 (C-16), 28.1 (C-28), 26.9 (C-12), 25.8 (C-26), 25.1 (C-23), 23.6 (C-2), 21.5 (C-11), 21.2 (CH₃CO), 17.9 (C-6), 17.5 (C-27), 16.6 (C-19), 16.3 (C-18), 16.0 (C-30), 15.8 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化

合物 **1** 为达玛二烯醇乙酸酯。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $C_{30}H_{50}O$, ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$, 449 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.69 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-29a), 4.61 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-29b), 3.21 (1H, dd, $J = 10.8, 4.8$ Hz, H-3), 1.68, 1.10, 1.01, 0.97, 0.83, 0.79, 0.76 (3H $\times$ 7, s, $CH_3\times 7$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 151.2 (C-20), 110.0 (C-29), 79.3 (C-3), 55.6 (C-5), 50.57 (C-9), 48.6 (C-18), 478.1 (C-19), 43.0 (C-17), 42.2 (C-14), 41.1 (C-8), 40.2 (C-22), 38.5 (C-4), 38.8 (C-1), 38.1 (C-13), 36.9 (C-10), 35.6 (C-16), 34.4 (C-7), 29.9 (C-21), 29.6 (C-2), 28.2 (C-23), 27.6 (C-15), 25.4 (C-12), 21.2 (C-11), 19.4 (C-30), 18.5 (C-6), 18.1 (C-28), 15.9 (C-25), 15.7 (C-26), 15.4 (C-24), 14.2 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为羽扇豆醇。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $C_{32}H_{52}O_2$, ESI-MS m/z : 469 $[M+H]^+$, 491 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.68 (1H, $J = 2.0$ Hz, H-29a), 4.62 (1H, $J = 2.0$ Hz, H-29b), 4.52 (1H, dd, $J = 12.8, 6.6$ Hz, H-3), 2.12, 1.66, 1.06, 0.98, 0.89, 0.87, 0.86, 0.79 (3H $\times$ 8, s, $CH_3\times 8$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 171.1 (CH_3CO), 150.5 (C-20), 109.4 (C-29), 80.7 (C-3), 55.5 (C-5), 50.5 (C-9), 48.4 (C-18), 48.3 (C-19), 43.1 (C-17), 42.7 (C-14), 40.2 (C-22), 40.1 (C-8), 38.6 (C-1), 38.2 (C-13), 37.6 (C-4), 37.3 (C-10), 35.6 (C-16), 34.6 (C-7), 29.5 (C-21), 27.6 (C-23), 27.5 (C-15), 25.4 (C-12), 23.4 (C-2), 21.7 (CH_3CO), 21.5 (C-11), 19.5 (C-30), 18.3 (C-6), 18.1 (C-28), 16.7 (C-25), 16.4 (C-26), 16.2 (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 **3** 为羽扇豆醇乙酸酯。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $C_{30}H_{48}O_3$, ESI-MS m/z : 457 $[M+H]^+$, 479 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.68 (1H, brs, H-29a), 4.61 (1H, brs, H-29b), 3.18 (1H, dd, $J = 10.8, 4.8$ Hz, H-3 α), 3.01 (1H, m, H-19), 1.71, 0.97, 0.95, 0.93, 0.80, 0.76 (3H $\times$ 6, s, $CH_3\times 6$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 180.1 (C-28), 149.8 (C-20), 110.2 (C-29), 79.2 (C-3), 55.9 (C-17), 55.7 (C-5), 50.8 (C-9), 49.6 (C-19), 46.8 (C-18), 42.8 (C-14), 41.0 (C-8), 39.1 (C-4), 38.7 (C-1), 38.3

(C-13), 36.9 (C-10), 36.6 (C-22), 34.5 (C-7), 32.4 (C-16), 31.2 (C-15), 29.9 (C-21), 28.1 (C-23), 27.8 (C-2), 25.7 (C-12), 20.8 (C-11), 19.8 (C-30), 18.5 (C-6), 16.4 (C-26), 15.9 (C-25), 15.5 (C-24), 14.8 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 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; $C_{30}H_{50}O_2$, ESI-MS m/z : 443 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.11 (1H, t, $J = 3.8$ Hz, H-12), 3.48 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-28a), 3.21 (1H, dd, $J = 10.8, 5.0$ Hz, H-3), 3.19 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-28b), 1.09, 0.99, 0.98, 0.93, 0.78 (3H $\times$ 5, s, $CH_3\times 5$), 1.01 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-30), 0.76 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 139.1 (C-13), 124.9 (C-12), 78.8 (C-3), 69.7 (C-28), 54.8 (C-5), 53.9 (C-18), 48.1 (C-9), 41.8 (C-14), 39.7 (C-8), 39.3 (C-19), 39.2 (C-20), 39.0 (C-1), 37.9 (C-4), 37.1 (C-10), 34.9 (C-17), 33.0 (C-7), 30.7 (C-21), 30.5 (C-22), 25.8 (C-2), 27.9 (C-15), 27.2 (C-23), 23.5 (C-27), 23.2 (C-16), 23.1 (C-11), 20.9 (C-30), 18.2 (C-6), 17.3 (C-26), 17.0 (C-29), 15.8 (C-25), 15.4 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为熊果醇。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $C_{30}H_{48}O_3$, ESI-MS m/z : 457 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.01 (1H, brs, H-12), 3.51 (1H, m, H-3), 2.69 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-18), 1.31, 1.27, 1.10, 1.05, 0.90 (3H $\times$ 5, s, $CH_3\times 5$), 1.02 (3H, $J = 6.0$ Hz, H-30), 0.97 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 180.1 (C-28), 139.8 (C-13), 126.0 (C-12), 78.5 (C-3), 56.2 (C-5), 53.8 (C-18), 48.5 (C-9), 48.3 (C-17), 42.7 (C-14), 40.1 (C-8), 39.8 (C-19), 39.6 (C-20), 39.4 (C-4), 39.3 (C-1), 37.8 (C-22), 37.4 (C-10), 34.1 (C-7), 31.5 (C-21), 29.2 (C-23), 28.6 (C-15), 28.1 (C-2), 25.0 (C-16), 23.9 (C-27), 23.6 (C-11), 20.9 (C-30), 18.8 (C-6), 18.1 (C-26), 17.5 (C-29), 17.1 (C-25), 16.2 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为熊果酸。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $C_{30}H_{50}O$, ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.51 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-12), 3.56 (1H, m, H-3), 1.18, 1.13, 1.10, 1.02, 0.99, 0.96, 0.79 (3H $\times$ 7, s, $CH_3\times 7$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 145.8 (C-13), 122.1 (C-12), 79.0

(C-3), 55.8 (C-5), 48.2 (C-9), 47.8 (C-18), 46.9 (C-19), 41.7 (C-14), 40.1 (C-8), 39.2 (C-4), 38.8 (C-1), 37.4 (C-10), 37.0 (C-22), 34.5 (C-21), 33.6 (C-29), 33.0 (C-17), 31.2 (C-20), 28.9 (C-28), 27.9 (C-23), 27.4 (C-2), 27.0 (C-16), 26.85 (C-15), 26.0 (C-27), 24.1 (C-11), 23.7 (C-30), 19.1 (C-6), 18.7 (C-6), 17.1 (C-26), 16.2 (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 -香树脂醇。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, ESI-MS m/z : 443 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.18 (1H, t, $J = 3.8$ Hz, H-12), 3.52 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-18a), 3.19 (1H, m, H-3), 3.16 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-18b), 1.18, 0.98, 0.96, 0.93, 0.88, 0.86, 0.78 (3H $\times$ 7, s, $\text{CH}_3\times$ 7); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.9 (C-13), 122.1 (C-12), 78.8 (C-3), 70.1 (C-28), 54.9 (C-5), 47.4 (C-17), 47.3 (C-9), 46.3 (C-19), 42.3 (C-18), 41.6 (C-14), 40.2 (C-8), 39.2 (C-4), 38.5 (C-1), 37.1 (C-10), 33.8 (C-21), 32.9 (C-29), 32.4 (C-7), 30.7 (C-22), 31.0 (C-20), 27.9 (C-23), 26.9 (C-2), 25.8 (C-27), 25.4 (C-15), 23.5 (C-30), 23.6 (C-11), 21.8 (C-16), 18.2 (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^[15], 故鉴定化合物 **8** 为古柯二醇。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$, ESI-MS m/z : 429 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 451 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.18 (3H, s, H-28), 1.04 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-23), 0.86 (3H, s, H-24), 0.73 (3H, s, H-25); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 72.6 (C-3), 61.5 (C-10), 53.8 (C-8), 48.9 (C-4), 42.5 (C-18), 41.8 (C-6), 39.6 (C-5), 39.7 (C-22), 37.9 (C-14), 37.4 (C-13), 37.2 (C-9), 36.2 (C-2), 35.8 (C-11), 35.3 (C-16), 34.9 (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), 19.9 (C-27), 18.5 (C-25), 18.3 (C-26), 17.5 (C-7), 16.6 (C-24), 16.5 (C-1), 10.8 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为木栓醇。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, ESI-MS m/z : 427

$[\text{M}+\text{H}]^+$, 449 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.45 (1H, dd, $J = 4.8, 2.0$ Hz, H-2a), 2.42 (1H, dd, $J = 4.8, 2.0$ Hz, H-2b), 2.39 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-4), 1.20 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-23), 0.87 (3H, s, H-25), 0.69 (3H, s, H-24); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 213.1 (C-3), 59.6 (C-10), 57.9 (C-4), 52.8 (C-8), 43.0 (C-18), 42.5 (C-5), 41.4 (C-2), 41.3 (C-6), 40.0 (C-13), 39.7 (C-22), 38.2 (C-14), 37.5 (C-9), 36.3 (C-16), 36.0 (C-11), 35.6 (C-19), 35.2 (C-29), 33.1 (C-21), 32.8 (C-15), 32.4 (C-28), 31.9 (C-30), 31.7 (C-17), 31.0 (C-12), 28.3 (C-20), 22.7 (C-1), 20.5 (C-26), 19.1 (C-27), 18.4 (C-7), 18.0 (C-25), 15.2 (C-24), 6.9 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为木栓酮。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}$, ESI-MS m/z : 411 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 433 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.21 (1H, brs, H-7), 5.15 (1H, dd, $J = 14.8, 8.6$ Hz, H-22), 4.99 (1H, dd, $J = 14.8, 8.6$ Hz, H-23), 1.05 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.99 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.79 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-29), 0.56 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 212.0 (C-3), 140.2 (C-8), 138.2 (C-22), 130.2 (C-23), 116.9 (C-7), 55.8 (C-17), 54.9 (C-14), 51.2 (C-24), 48.8 (C-9), 44.3 (C-4), 43.2 (C-13), 42.8 (C-5), 40.7 (C-20), 40.1 (C-12), 38.9 (C-1), 38.1 (C-2), 34.5 (C-10), 31.9 (C-25), 29.8 (C-6), 29.0 (C-16), 25.4 (C-28), 23.1 (C-15), 22.0 (C-11), 21.8 (C-27), 21.5 (C-21), 13.1 (C-19), 12.5 (C-29), 12.2 (C-18), 20.1 (C-26)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **11** 为 α -波菜甾酮。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$, ESI-MS m/z : 415 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 437 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.19 (1H, m, H-7), 3.62 (1H, m, H-3), 0.97 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.90 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-29), 0.86 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.79 (3H, s, H-19), 0.62 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.2 (C-8), 117.8 (C-7), 71.1 (C-3), 56.0 (C-17), 54.9 (C-14), 49.8 (C-9), 45.8 (C-24), 43.4 (C-13), 40.6 (C-5), 39.8

(C-12), 38.1 (C-4), 37.2 (C-1), 36.7 (C-20), 34.9 (C-10), 33.8 (C-22), 31.5 (C-2), 30.2 (C-6), 29.1 (C-25), 27.9 (C-16), 26.0 (C-23), 22.9 (C-15), 22.7 (C-28), 21.5 (C-11), 19.8 (C-27), 19.0 (C-26), 18.4 (C-21), 12.3 (C-19), 12.2 (C-29), 11.8 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为豆甾-7-烯-3 β -醇。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $C_{29}H_{48}O_2$, ESI-MS m/z : 429 $[M+H]^+$, 451 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.71 (1H, s, H-6), 3.68 (1H, m, H-3), 1.19 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.86 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.85 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-29), 0.79 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.71 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 201.9 (C-7), 1654.8 (C-5), 125.8 (C-6), 69.9 (C-3), 54.5 (C-17), 50.2 (C-9), 50.0 (C-14), 46.1 (C-24), 45.3 (C-8), 42.1 (C-4), 42.0 (C-13), 39.2 (C-12), 38.4 (C-10), 36.5 (C-1), 35.8 (C-20), 34.0 (C-22), 30.8 (C-2), 28.7 (C-25), 28.4 (C-16), 26.2 (C-15), 25.9 (C-23), 22.8 (C-28), 20.9 (C-11), 20.0 (C-26), 18.9 (C-27), 18.8 (C-21), 16.9 (C-19), 12.3 (C-18), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为豆甾-5-烯-3 β -醇-7-酮。

化合物 **14**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $C_{29}H_{48}O_2$, ESI-MS m/z : 429 $[M+H]^+$, 451 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.98 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.78~0.85 (3H $\times$ 3, m, H-26, 27, 29), 0.70 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 211.0 (C-3), 209.0 (C-6), 56.9 (C-5), 56.2 (C-17), 55.8 (C-14), 53.3 (C-9), 38.8 (C-2), 38.0 (C-1), 37.1 (C-4), 45.9 (C-7), 45.3 (C-24), 43.1 (C-13), 41.2 (C-10), 38.1 (C-12), 36.9 (C-8), 35.8 (C-20), 33.4 (C-22), 29.2 (C-25), 28.1 (C-16), 26.2 (C-23), 24.1 (C-15), 23.2 (C-28), 21.6 (C-11), 20.1 (C-26), 19.1 (C-27), 18.6 (C-21), 12.5 (C-18), 12.1 (C-19), 11.8 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **14** 为豆甾-3,6-二酮。

化合物 **15**: 无色针状结晶 (丙酮), mp 149~151 $^{\circ}C$; Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $C_{29}H_{48}O$, ESI-MS m/z : 413 $[M+H]^+$, 435 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.28 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-6), 5.09 (1H, dd, $J = 14.8, 7.6$ Hz, H-22), 4.98 (1H, dd, $J = 14.8, 7.6$ Hz, H-23), 3.48 (1H, t, $J = 5.4$ Hz, H-3),

0.96 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-21), 0.90 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-29), 0.87 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-26), 0.82 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-27), 0.79 (3H, s, H-19), 0.70 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 139.8 (C-5), 138.3 (C-22), 128.9 (C-23), 120.8 (C-6), 71.5 (C-3), 57.0 (C-17), 56.1 (C-14), 51.2 (C-24), 51.0 (C-9), 42.6 (C-13), 39.9 (C-20), 39.7 (C-12), 39.2 (C-4), 37.1 (C-10), 32.2 (C-8), 32.0 (C-25), 31.8 (C-2), 31.4 (C-7), 30.9 (C-1), 28.8 (C-16), 25.6 (C-28), 24.3 (C-15), 21.6 (C-11), 21.2 (C-21), 20.9 (C-27), 20.0 (C-19), 18.8 (C-26), 12.3 (C-29), 11.9 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **15** 为豆甾醇。

化合物 **16**: 无色针状结晶 (氯仿), mp 139~140 $^{\circ}C$; 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, 它们的 R_f 值及显色均一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **16** 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 (第 30 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1978.
- [2] 顾关云, 蒋 昱. 番荔枝科植物细胞毒成分的研究概况 III [J]. 国外医药: 植物药分册, 1995, 10(4): 153-156.
- [3] Tattersfield F, Potter C. The insecticidal properties of certain species of *Annona* and of an Indian strain of *Mundulea sericea* [J]. *Ann Appl Biol*, 1940, 27(2): 262-273.
- [4] Radloff P D, Philipps J, Nkeyi M, et al. Arteflene compared with mefloquine for treating *Plasmodium falciparum* malaria in children [J]. *Am J Trop Med Hyg*, 1996, 55(3): 259-262.
- [5] Singh D K, Basha S A, Sarma B K, et al. Antifungal activity of a phytoterpenoid (AOS-A) isolated from *Artabotrys odoratissimus* on spore germination of some fungi [J]. *Mycobiology*, 2006, 34(3): 120-123.
- [6] Srivastava B, Singh P, Srivastava A K, et al. Efficacy of *Artabotrys odoratissimus* oil as a plant based antimicrobial against storage fungi and a aflatoxin B1 secretion [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2009, 44(10): 1909-1915.
- [7] 刘艳萍, 黄丽刚, 汪晓翠, 等. 毛叶鹰爪花中一个新颖的裂环多氧取代环己烯类化合物 [J]. 有机化学, 2015, 35(9): 1981-1984.
- [8] 徐 菁, 高鸿悦, 马淑丽, 等. 马兰化学成分及生物活性研究 [J]. 中草药, 2014, 45(22): 3246-3250.
- [9] 周思祥, 姚志容, 李 军, 等. 枸骨叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(3): 444-447.
- [10] 袁 珂, 贾 安, 张爱莲. 少花斑鸠菊化学成分的研究

- (I) [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(19): 1458-1460.
- [11] Yang D S, Li Z L, Yang Y P, *et al.* Chemical constituents from *Hypericum beani* [J] *Chin Herb Med*, 2015, 7(4): 375-379.
- [12] 张 峰, 张俊清, 孔令义, 等. 薜荔化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(10): 1554-1555.
- [13] 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.
- [14] 邓可众, 熊 英, 高文远. 半边莲的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1198-1201.
- [15] 高慧媛, 吴立军, 黑柳正典. 光皮木瓜的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2003, 1(2): 82-84.
- [16] 林理根, 柯昌强, 叶 阳. 黑面神根部化学成分的研究 [J]. 中草药, 2013, 44(22): 3119-3122.
- [17] 黄 帅, 张敬文, 张银勇, 等. 小娃娃皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2153-2156.
- [18] 张 昊, 李行诺, 孙博航, 等. 苦楝皮的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(7): 534-536.
- [19] 傅旭阳, 田均勉. 瞿麦的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(5): 645-648.
- [20] Jin Y P, Shi Y P. Terpenoids and steroids from *Lappula anocarpa* [J]. *Pharmazie*, 2004, 59(11): 885-888.
- [21] Marina D G, Pietro M, Lucio P. Stigmasterols from *Typha Latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1430-1435.
- [22] 董雪云, 文 波, 沈云亨, 等. 宽叶兔儿风的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2148-2152