

马甲子的三萜类成分研究

陈晨^{1,2}, 罗观堤³, 付宏征^{2*}

1. 南京军区南京总医院 药理科, 江苏 南京 210002

2. 北京大学医学部 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191

3. 广东世信药业有限公司, 广东 揭阳 515500

摘要: **目的** 研究鼠李科马甲子属植物马甲子 *Paliurus ramosissimus* 中三萜类化学成分。 **方法** 通过开放硅胶柱色谱、反相 ODS 柱色谱、凝胶柱色谱、高效液相色谱等多种方法进行分离、纯化、制备, 并通过化合物的理化性质、红外光谱、质谱、核磁共振波谱等方法对化合物进行结构鉴定和解析。 **结果** 从马甲子地上部分的 95%乙醇水提取物的醋酸乙酯萃取部分中分离得到 6 个三萜类化合物, 分别鉴定为 22 β ,24-二羟基-A(1)-去甲-2,20(29)-羽扇豆二烯-27,28-二羧酸(**1**)、大枣烯酸(**2**)、3-*O*-原儿茶酰美洲茶酸(**3**)、美洲茶三酸(**4**)、2-*O*-咖啡酰麦珠子酸(**5**)、3-*O*-咖啡酰麦珠子酸(**6**)。 **结论** 化合物 **1** 为新化合物, 命名为马甲子酸 A, 化合物 **2~6** 为首次从该植物中分离得到, 且首次报道化合物 **3** 的完整核磁数据。

关键词: 马甲子; 三萜; 22 β ,24-二羟基-A(1)-去甲-2,20(29)-羽扇豆二烯-27,28-二羧酸; 马甲子酸 A; 大枣烯酸; 3-*O*-原儿茶酰美洲茶酸; 美洲茶三酸; 2-*O*-咖啡酰麦珠子酸

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2017)01-0036-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.01.004

Triterpenoids from *Paliurus ramosissimus*

CHEN Chen^{1,2}, LUO Guan-di³, FU Hong-zheng²

1. Department of Pharmacology, General Hospital of Nanjing Military Area, Nanjing 210002, China

2. State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Peking University Health Science Center, Beijing 100191, China

3. Guangdong Sencee Pharmaceutical Co., Ltd., Jieyang 515500, China

Abstract: **Objective** To study triterpenoids of *Paliurus ramosissimus*. **Methods** Six triterpenoids were obtained by modern chromatography technologies, such as repeated chromatography on silica gel, ODS, Sephadex LH-20, and preparative HPLC. Their structures were elucidated on the basis of combination of IR, mass spectrometry, and NMR spectroscopy. **Results** Six triterpenoids were isolated from the ethyl acetate soluble parts obtained from 95% aq. ethanol extract of the aerial parts of *P. ramosissimus*. They were identified as 22 β ,24-dihydroxy-A(1)-nor-2,20(29)-lupindien-27,28-dicarboxylic acid (**1**), zizyberenalic acid (**2**), 3-*O*-protocatechuoylceanothic acid (**3**), ceanothetric acid (**4**), 2-*O*-caffeoylalphitollic acid (**5**), and 3-*O*-caffeoylalphitollic acid (**6**). **Conclusion** Compound **1** paliurus ramosissimus acid A is a new compound. Compounds **2—6** are isolated from *P. ramosissimus* for the first time. And the complete NMR data of compound **3** has been presented in this paper for the first time.

Key words: *Paliurus ramosissimus* (Lour.) Poir.; triterpenoids; 22 β ,24-dihydroxy-A(1)-nor-2,20(29)-lupadien-27,28-dioic acid; paliurus ramosissimus acid A; zizyberenalic acid; 3-*O*-protocatechuoylceanothic acid; ceanothetric acid; 2-*O*-caffeoylalphitollic acid

马甲子 *Paliurus ramosissimus* (Lour.) Poir. 系鼠李科(*Rhamnaceae*)马甲子属 *Paliurus* Tourn ex Mill. 的多年生木本植物, 又名白棘、铁篱笆、铜钱树等, 多产于广东、江西、湖北等地。其味苦, 性平, 归心、肺经, 通常以根、茎和叶入药, 具有祛风利湿、

散瘀止血等功效, 临床多用于治疗咽喉痛、风湿痹痛、劳伤出血、痈疮溃疡、跌打损伤等症^[1-4]。已有研究报道, 马甲子主要含有三萜类、环肽生物碱类以及黄酮类等多种化学成分^[5-8], 具有多种生物活性, 包括抗肿瘤、抗氧化、抗炎等^[9-13]。国内外有

收稿日期: 2016-08-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(81172943)

作者简介: 陈晨, 女, 硕士研究生, 药师, 从事天然药物化学、临床药学研究。Tel: 15952034682 E-mail: yzdxcc@163.com

*通信作者 付宏征, 男, 博士生导师, 教授, 从事天然药物化学研究。Tel: (010)82805212 E-mail: drhzfu@sina.com

关马甲子的化学成分及药理活性的研究报道较少, 为了寻找有活性的天然产物, 进一步扩大马甲子的药用资源, 本实验对马甲子干燥地上部分进行了化学成分的系統研究, 从 95%乙醇水提物的醋酸乙酯萃取部分分离得到了 6 个三萜类化合物, 分别鉴定为 22 β ,24-羟基-A(1)-去甲-2,20(29)-羽扇豆二烯-27,28-二羧酸 [22 β ,24-hydroxy-A(1)-nor-2,20(29)-lupindien-27,28-dicarboxylic acid, **1**]、大枣烯酸

(zizyberenalic acid, **2**)、3-*O*-原儿茶酰美洲茶酸 (3-*O*-protocatechuylceanothic acid, **3**)、美洲茶三酸 (ceanothetric acid, **4**)、2-*O*-咖啡酰麦珠子酸 (2-*O*-caffeoylalphitolic acid, **5**)、3-*O*-咖啡酰麦珠子酸 (3-*O*-caffeoylalphitolic acid, **6**)。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为马甲子酸 A, 化合物 **2**~**6** 为首次从该植物中分离得到, 且首次提供化合物 **3** 的完整核磁数据。所有化合物的结构见图 1。

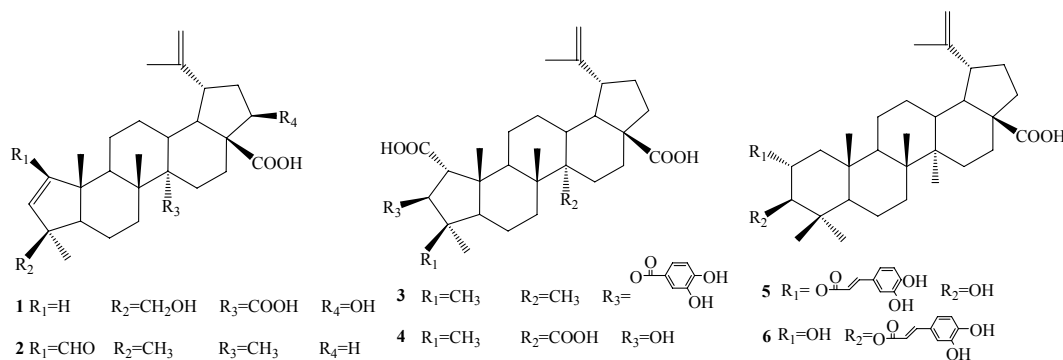


图 1 化合物 1~6 的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—6

1 仪器与材料

LabAlliance 分析型高效液相色谱仪 (天津兰博实验仪器设备有限公司); Waters 2487 半制备型高效液相色谱仪 (Waters, 美国); AVANCE III 400 型核磁共振波谱仪 (Bruker, 德国); Nicolet Nexus 470 红外光谱仪 (Thermo, 美国); SQD 低分辨质谱仪 [沃特世科技 (上海) 有限公司]; TOF/TOF 5800 高分辨质谱仪 (AB SCIEX, 新加坡); 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); ODS 反相柱色谱硅胶 (DAISO Co. Ltd, 日本); YMC C₁₈ 半制备色谱柱 (300 mm×10 mm, 5 μ m, YMC Co., Ltd., 日本); 三氯甲烷、甲醇、石油醚、醋酸乙酯均为分析纯, 购自于北京化工厂。

马甲子于 2013 年 3 月购自于中国广东省揭阳市, 由北京大学医学部付宏征教授鉴定为 *Paliurus ramosissimus* (Lour.) Poir. 植物样品保存于北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室。

2 提取与分离

取马甲子干燥地上部分 41 kg, 用 95%乙醇水回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩回收乙醇, 得到马甲子乙醇提取物。将乙醇提取物分散于甲醇中, 用等体积的石油醚萃取 4 次, 减压浓缩甲醇层至干, 再用适量的水分散, 用等体积水饱和后的醋酸乙酯萃取 4 次, 得到醋酸乙酯部分 (1.6 kg)。

醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱, 三氯甲烷-甲醇

(100:0→0:100) 梯度洗脱, 共得到 7 个流分 Fr. 1~Fr. 7。Fr. 1 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (40:1→1:1) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱, 以三氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 通过 HPLC 制备得到化合物 **2** (22 mg)。Fr. 3 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (3:1→1:1) 梯度洗脱, 得到 3 个流分 Fr. 3.1~3.3。Fr. 3.2 经 Sephadex LH-20 柱、ODS 柱反复纯化分别得到化合物 **3** (7 mg)、**4** (10 mg)、**5** (17 mg)、**6** (30 mg)。Fr. 3.3 经 Sephadex LH-20 柱反复纯化后, 经 HPLC 制备得到化合物 **1** (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末。[α]_D²³ +7.2° (c 1.0, MeOH), HR-ESI-MS 给出分子离子峰为 m/z : 485.291 2 [M-H]⁻, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱推断出化合物 **1** 的分子式为 C₂₉H₄₂O₆。IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 433, 1 706 和 1 642 分别提示结构中存在羟基、羰基和双键。分析 ¹³C-NMR 及 DEPT 谱可知, 该化合物结构中存在 29 个碳原子, 包括 8 个季碳 (C)、8 个次甲基 (CH)、9 个亚甲基 (CH₂)、4 个甲基 (CH₃)。

在 ¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₃) 谱中, 高场区显示有 4 个单峰甲基质子信号 δ 1.09 (3H, s), 1.23 (3H, s), 1.26 (3H, s), 2.17 (3H, s); 低场区显示有 2 个末端亚甲基质子信号 δ 5.11 (1H, d, J = 2.2 Hz), 4.84

(1H, m); 2 个烯质子信号 δ 6.23 (1H, d, $J = 5.8$ Hz), 5.78 (1H, d, $J = 5.8$ Hz)。在 ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 谱中, 显示有 4 个甲基碳信号 δ 24.6, 20.9, 19.1, 18.5; 2 个连氧碳信号 δ 75.5, 66.3; 2 个羧基碳信号 δ_{C} 179.0, 178.5。化合物 1 具体的 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关见图 2。

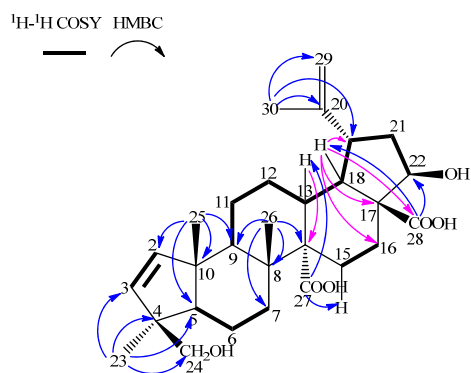


图 2 化合物 1 的 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关
Fig. 2 ^1H - ^1H COSY and HMBC correlations of compound 1

在 NOESY 谱 (图 3) 中, H-25 (δ 1.09) 分别与 H-26 (δ 1.23)、H-24 (δ 3.94, 3.74) 有 NOE 相关, H-23 (δ 1.26) 与 H-5 (δ 1.66) 有 NOE 相关, H-26 (δ 1.23) 与 H-13 (δ 3.18) 有 NOE 相关, H-13 (δ 3.18) 与 H-19 (δ 3.81) 有 NOE 相关, H-22 (δ 4.84) 与 H-18 (δ 3.04) 有 NOE 相关, 由 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱核磁数据 (表 1), 并结合文献报道^[14], 根据五环三萜类化合物的生物合成途径关系以及波谱特征, 确定了

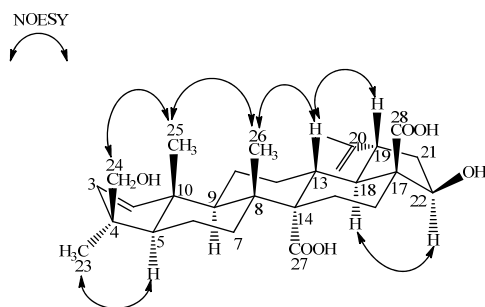


图 3 化合物 1 的 NOESY 相关
Fig. 3 NOESY correlations of compound 1

化合物 1 的立体结构。综上所述, 化合物 1 鉴定为 22 β , 24-二羟基-A(1)-去甲-2, 20(29)-羽扇豆二烯-27, 28-二羧酸, 为 1 个新化合物, 命名为马甲子酸 A。

化合物 2: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 451.321 5 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$; ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 9.82 (1H, s, H-2), 6.49 (1H, s, H-3), 4.88 (1H, brs, H-29a), 4.72 (1H, brs, H-29b), 3.48 (1H, m, H-19), 1.75 (3H, s, H-30), 1.09 (3H, s, H-25), 1.05 (6H, s, H-23, 26), 0.97 (3H, s, H-27), 0.84 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 157.7 (C-1), 191.2 (C-2), 163.7 (C-3), 43.7 (C-4), 63.4 (C-5), 17.0 (C-6), 35.4 (C-7), 43.3 (C-8), 47.9 (C-9), 52.4 (C-10), 24.6 (C-11), 25.7 (C-12), 38.4 (C-13), 42.9 (C-14), 30.4 (C-15), 33.0 (C-16), 55.9 (C-17), 49.8 (C-18), 47.7 (C-19), 151.1 (C-20), 31.2 (C-21), 37.6 (C-22), 28.1

表 1 化合物 1 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (400/100 MHz, pyridine- d_5)
Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectral data of compound 1 (400/100 MHz, pyridine- d_5)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
2	6.23 (1H, d, $J = 5.8$ Hz)	142.7	17	—	62.7
3	5.78 (1H, d, $J = 5.8$ Hz)	136.8	18	3.04 (1H, t, $J = 11.2$ Hz)	46.5
4	—	51.6	19	3.81 (1H, m)	48.0
5	1.66 (1H, m)	63.0	20	—	151.9
6	1.74, 1.62 (各 1H, m)	18.4	21	2.76, 1.82 (各 1H, m)	42.0
7	2.28, 1.88 (各 1H, m)	38.7	22	4.84 (1H, m)	75.5
8	—	41.7	23	1.26 (3H, s)	24.6
9	2.49 (1H, m)	48.7	24	3.94 (1H, d, $J = 10.5$ Hz), 3.74 (1H, d, $J = 10.5$ Hz)	66.3
10	—	50.9	25	1.09 (3H, s)	20.9
11	1.68 (2H, m)	23.8	26	1.23 (3H, s)	18.5
12	2.85, 2.21 (各 1H, m)	26.5	27	—	178.5
13	3.18 (1H, m)	39.8	28	—	179.0
14	—	60.3	29	5.11 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 4.84 (1H, m)	110.5
15	2.60, 2.01 (各 1H, m)	28.4	30	2.17 (3H, s)	19.1
16	2.77 (2H, m)	29.5			

(C-23), 20.4 (C-24), 19.3 (C-25), 18.0 (C-26), 14.8 (C-27), 178.6 (C-28), 110.0 (C-29), 19.4 (C-30)。结合文献报道^[15], 鉴定化合物 **2** 为大枣烯酸。

化合物 **3**: 淡黄色粉末。[α]_D²⁶ -21.0 (*c* 0.2, MeOH), HR-ESI-MS 给出分子离子峰为 *m/z*: 621.343 4 [M-H]⁻, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱推断化合物 **3** 的分子式为 C₃₇H₅₀O₈。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 399, 1 705 和 1 642 分别提示结构中存在羟基、羰基和双键。在 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) 谱中, 高场区显示有 6 个单峰甲基质子信号 δ 0.99 (3H, s), 1.03 (6H, s), 1.18 (3H, s), 1.25 (3H, s), 1.71 (3H, s); 在低场区 δ 5.28 (1H, brs) 和 2.65 (1H, brs) 分别为 C-3 和 C-1 位的质子信号, δ 4.72 (1H, brs), 4.60 (1H, brs) 为 C-29 位的烯质子信号, δ 7.44 (1H, brs), 7.42 (1H, brd, *J* = 8.3 Hz), 6.83 (1H, d, *J* = 8.3 Hz) 分别为 C-2', C-6' 和 C-5' 的芳质子信号。在 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 谱中, δ 180.0、177.4 和 167.8 分别为 C-28、C-2 和 C-7' 位的羰基碳信号, δ 110.2 和 151.8 分别为 C-29 和 C-20 位的烯碳信号, δ 122.7、117.3、146.3、152.0、116.0、123.6 分别为 C-1'、C-2'、C-3'、C-4'、C-5' 和 C-6' 位的 6 个芳香碳信号, δ 87.0 为 C-3 位的连氧叔碳信号。

通过碳氢之间 ¹H-¹H COSY 和 HMBC 二维谱 (图 4), 并结合文献报道^[16], 将化合物 **3** 鉴定为 3-*O*-原儿茶酰美洲茶酸。已有文献报道^[17] 化合物 **3** 全甲基化衍生物的结构, 但未报道此化合物, 本实验首次得到其完整的核磁数据, 见表 2。

化合物 **4**: 白色粉末。ESI-MS *m/z*: 515.36 [M-H]⁻, 分子式为 C₃₀H₄₄O₇; ¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 4.99 (1H, brs, H-29a), 4.66 (1H, brs, H-29b), 4.80 (1H, brs, H-3), 3.24 (1H, brs, H-1), 1.81 (3H, s, H-30), 1.44 (3H, s, H-25), 1.27 (6H, s, H-23,

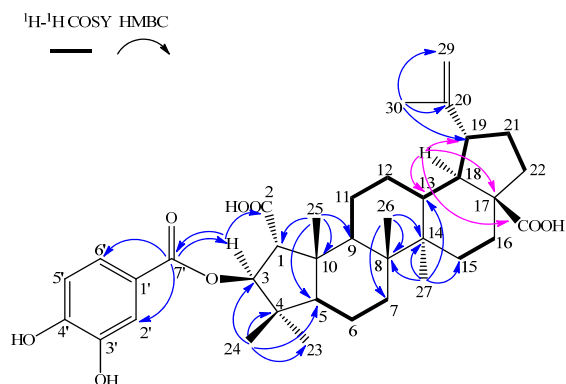


图 4 化合物 **3** 的 ¹H-¹H COSY 和 HMBC 相关
Fig. 4 ¹H-¹H COSY and HMBC correlations of compound **3**

表 2 化合物 **3** 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据 (400/100 MHz, CD₃OD)
Table 2 ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectral data of compound **3** (400/100 MHz, CD₃OD)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	2.65 (1H, brs)	65.4	20	—	151.8
2	—	177.4	21	1.95, 1.41 (各 1H, m)	31.7
3	5.28 (1H, brs)	87.0	22	1.94, 1.46 (各 1H, m)	38.2
4	—	44.4	23	1.25 (3H, s)	30.8
5	1.83 (1H, m)	57.8	24	0.99 (3H, s)	20.4
6	1.45 (2H, m)	19.5	25	1.18 (3H, s)	19.0
7	1.46 (2H, m)	35.3	26	1.03 (3H, s)	17.2
8	—	44.2	27	1.03 (3H, s)	15.3
9	1.79 (1H, m)	46.0	28	—	180.0
10	—	49.3	29	4.72 (1H, brs), 4.60 (1H, brs)	110.2
11	1.66, 1.49 (各 1H, m)	24.7	30	1.71 (3H, s)	19.6
12	1.70, 1.12 (各 1H, m)	26.7	Group 1		
13	2.34 (1H, m)	40.1	1'	—	122.7
14	—	42.9	2'	7.44 (1H, brs)	117.3
15	1.22, 1.18 (各 1H, m)	31.1	3'	—	146.3
16	2.26, 1.43 (各 1H, m)	33.5	4'	—	152.0
17	—	57.5	5'	6.83 (1H, d, <i>J</i> = 8.3 Hz)	116.0
18	1.66 (1H, m)	50.5	6'	7.42 (1H, brd, <i>J</i> = 8.3 Hz)	123.6
19	3.03 (1H, m)	48.6	7'	—	167.8

26), 1.23 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 67.1 (C-1), 178.8 (C-2), 84.6 (C-3), 43.7 (C-4), 57.1 (C-5), 19.1 (C-6), 37.7 (C-7), 41.6 (C-8), 46.1 (C-9), 50.1 (C-10), 24.3 (C-11), 27.0 (C-12), 40.5 (C-13), 60.3 (C-14), 29.5 (C-15), 35.4 (C-16), 56.6 (C-17), 52.3 (C-18), 47.8 (C-19), 151.0 (C-20), 31.2 (C-21), 37.7 (C-22), 31.4 (C-23), 20.3 (C-24), 19.4 (C-25), 18.1 (C-26), 178.5 (C-27), 179.3 (C-28), 110.1 (C-29), 19.4 (C-30)。结合文献报道^[18], 鉴定化合物 **4** 为美洲茶三酸。

化合物 **5**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 633.48 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{O}_7$; ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 8.02 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3'), 7.54 (1H, m, H-5''), 7.21 (1H, m, H-2''), 7.12 (1H, brd, $J = 8.1$ Hz, H-6''), 6.60 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2'), 5.60 (1H, ddd, $J = 10.6, 10.6, 4.6$ Hz, H-2), 4.94 (1H, brs, H-29a), 4.79 (1H, brs, H-29b), 3.60 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-3), 3.52 (1H, m, H-19), 1.79 (3H, s, H-30), 1.26 (3H, s, H-23), 1.07 (3H, s, H-25), 1.06 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 45.0 (C-1), 73.7 (C-2), 79.8 (C-3), 40.4 (C-4), 55.7 (C-5), 18.7 (C-6), 34.7 (C-7), 41.1 (C-8), 50.8 (C-9), 38.6 (C-10), 21.3 (C-11), 26.0 (C-12), 38.7 (C-13), 42.9 (C-14), 30.2 (C-15), 32.9 (C-16), 56.5 (C-17), 49.8 (C-18), 47.7 (C-19), 151.3 (C-20), 31.1 (C-21), 37.6 (C-22), 29.1 (C-23), 17.39 (C-24), 17.36 (C-25), 16.3 (C-26), 14.9 (C-27), 178.8 (C-28), 110.0 (C-29), 19.4 (C-30), 167.5 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.3 (C-3'), 127.0 (C-1''), 116.7 (C-2''), 147.7 (C-3''), 150.3 (C-4''), 115.9 (C-5''), 121.9 (C-6'')。结合文献报道^[19], 鉴定化合物 **5** 为 2-*O*-咖啡酰麦珠子酸。

化合物 **6**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 633.48 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{O}_7$; ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 7.99 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3'), 7.54 (1H, m, H-2''), 7.18 (1H, m, H-5''), 7.12 (1H, brd, $J = 8.0$ Hz, H-6''), 6.64 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2'), 5.20 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 4.92 (1H, brs, H-29a), 4.75 (1H, brs, H-29b), 4.25 (1H, dt, $J = 9.8, 9.8, 4.4$ Hz, H-2), 1.77 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 48.8 (C-1), 66.5 (C-2), 84.9 (C-3), 39.7 (C-4), 55.6 (C-5), 17.9 (C-6), 34.6 (C-7), 41.1 (C-8), 50.8 (C-9), 38.5 (C-10), 21.3 (C-11), 26.0 (C-12), 38.5 (C-13), 42.8 (C-14), 31.2 (C-15), 32.8 (C-16), 56.6

(C-17), 47.7 (C-18), 49.7 (C-19), 151.2 (C-20), 30.2 (C-21), 37.5 (C-22), 28.8 (C-23), 16.3 (C-24), 18.0 (C-25), 17.5 (C-26), 14.9 (C-27), 178.8 (C-28), 110.0 (C-29), 19.4 (C-30), 167.9 (C-1'), 115.9 (C-2'), 145.4 (C-3'), 127.0 (C-1''), 115.8 (C-2''), 147.6 (C-3''), 146.5 (C-4''), 116.6 (C-5''), 121.8 (C-6'')。结合文献报道^[20], 鉴定化合物 **6** 为 3-*O*-咖啡酰麦珠子酸。

参考文献

- [1] 广西卫生局主编. 广西本草 [M]. 南宁: 广西人民出版社, 1974.
- [2] 韦国锋, 覃道光, 黄志文. 马甲子镇咳祛痰作用及其化学成分的提取分离 [J]. 右江民族医学院学报, 1998(2): 176-177.
- [3] 朱 华, 张可锋, 高 雅, 等. 马甲子的生药学研究 [J]. 广西中医药, 2008, 31(1): 56-57.
- [4] 南京中医药大学. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2016.
- [5] Lee S S, Su W C, Liu K C. Two new triterpene glucosides from *Paliurus ramosissimus* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(2): 615-620.
- [6] Lee S S, Su W C, Liu K C, et al. Cyclopeptide alkaloids from stems of *Paliurus ramosissimus* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(8): 1271-1276.
- [7] Lin H Y, Chen C H, Liu K C, et al. 14-Membered cyclopeptides from *Paliurus ramosissimus* and *P. hemsleyanus* [J]. *Helv Chim Acta*, 2003, 86(1): 127-138.
- [8] Danica K, Zeljan M, Adelheid B, et al. Flavonoids of the leaves of *Christstom* (*Paliurus spinachristi* Mill.) [J]. *Acta Pharm Jugosl*, 1990, 40(4): 551-557.
- [9] 高 媛, 宋联强, 樊 梅, 等. 马甲子叶提取物的抗肿瘤活性研究 [J]. 华西药理学杂志, 2015, 30(3): 303-305.
- [10] 徐超群. 一种具有抗肿瘤活性的中药提取物及其制备方法和用途: 中国, CN 103550323A [P]. 2014-02-05.
- [11] 徐超群. 一种具有抗肿瘤活性的中药提取物及其制备方法和用途: 中国, CN 103735653A [P]. 2014-04-23.
- [12] 赵玉丹, 李双君, 张 桃, 等. 马甲子果水提取物中几类物质含量的测定和 DPPH•活性的清除 [J]. 广州化工, 2015, 43(23): 156-158.
- [13] 徐超群. 一种治疗口腔及消化道炎症或/和溃疡的马甲子提取物及制剂和应用: 中国, CN 103800466A [P]. 2014-05-21.
- [14] Giacomelli S R, Maldaner G, Stucker C, et al. Triterpenoids from *Gouania ulmifolia* [J]. *Planta Med*, 2007, 73(5): 499-501.

- [15] Lee S S, Shy S N, Liu K C S. Triterpenes from *Paliurus hemsleyanus* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(3): 549-554.
- [16] Suksamrarn S, Panseeta P, Kunchanawatta S, *et al.* Ceanothane-and lupane-type triterpenes with antiplasmodial and antimycobacterial activities from *Ziziphus cambodiana* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(4): 535-537.
- [17] Lee S S, Lin B F, Liu K C S. Three triterpene esters from *Zizyphus jujuba* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(4): 847-851.
- [18] Yoshikawa K, Kimura Y, Kondo E, *et al.* A lupane-triterpene and a 3 (2→1) abeolupane glucoside from *Hovenia trichocarea* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(7): 2057-2060.
- [19] Shao Z Y, Zhu D Y. Two new triterpene esters from *Daphniphyllum oldhami* [J]. *Chin Chem Lett*, 2002, 13(12): 1181-1184.
- [20] 李万华, 李 琴, 栗巧云, 等. 皂角刺中 5 个白桦脂酸型三萜的分离及抗菌 [J]. 西北大学学报: 自然科学版, 2008, 38(6): 937-942.