国产巴西人参醋酸乙酯部位化学成分研究

陈 路[1]，刘远俊[2]，黄菲菲[3]，黄锁义[4, 5*]，蓝鸣生[1*]

1. 广西壮族自治区药用植物园，广西 南宁 530023
2. 广西中医药大学，广西 南宁 530001
3. 桂林医学院，广西 桂林 541004
4. 右江民族医学院，广西 百色 533000
5. 右江民族医学院 广西高校右江流域特色民族药研究重点实验室，广西 百色 533000

摘 要：目的 研究国产巴西人参 *Pfaffia glomerata* 醋酸乙酯部位的化学成分。**方法** 利用硅胶、反相树脂、Sephadex LH-20 凝胶等柱色谱分离纯化，通过理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。**结果** 从国产巴西人参醋酸乙酯部位分离得到 20 个化合物，分别鉴定为正十一醇（**1**）、油酸（**2**）、β-谷甾醇（**3**）、2-羟基-4,6-二甲氧基苯乙酮（**4**）、齐墩果酸（**5**）、pfaffianol A（**6**）、对苯二酚（**7**）、香草酸（**8**）、iresinone（**9**）、3,4-二羟基肉桂酸乙酯（**10**）、齐墩果酸-28-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖酯苷（**11**）、尿囊素（**12**）、筋骨草甾酮 C（**13**）、β-蜕皮甾酮（**14**）、iresinoside（**15**）、腺嘌呤（**16**）、齐墩果酸-3-*O*-β-*D*-葡萄糖醛酸苷（**17**）、ficusoside B（**18**）、pfaffiaglycoside B（**19**）、β-*D*-吡喃葡萄糖基-3-(*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖氧基)-齐墩果酸酯（**20**）。**结论** 其中化合物 **7**～**10**、**15**、**17**、**18**、**20** 为首次从该植物中分离得到。

关键词：国产巴西人参；苋科；对苯二酚；香草酸；齐墩果酸-3-*O*-β-*D*-葡萄糖醛酸苷；ficusoside B

中图分类号：R284.1 **文献标志码：**A **文章编号：**0253 - 2670(2018)06 - 1255 - 06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.06.004

Chemical constituents from ethyl acetate extracts of domestic *Pfaffia glomerata*

CHEN Lu[1], LIU Yuan-jun[2], HUANG Fei-fei[3], HUANG Suo-yi[4, 5], LAN Ming-sheng[1]

1. Guangxi Botanical Garden of Medicinal Plants, Nanning 530023, China
2. Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China
3. Guilin Medical University, Guilin 541004, China
4. Youjiang Medical University for Nationalities, Baise 533000, China
5. Key Laboratory of the Characteristics of Ethnic Medicine of the Youjiang Valley, Youjiang Medical University for Nationalities, Baise 533000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of ethyl acetate extract from domestic *Pfaffia glomerata*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, reversed-phase, Sephadex LH-20 column chromatography, and their structures were elucidated by spectroscopic analysis as well as chemical methods. **Results** Twenty compounds were identified as 1-undecanol (**1**), oleic acid (**2**), β-sitosterol (**3**), 2-hydroxy-4,6-dimethoxyacetophenone (**4**), oleanolic acid (**5**), pfaffianol A (**6**), benzene-1,4-diol (**7**), vanillic acid (**8**), iresinone (**9**), ethylcaffeate (**10**), oleanoicaeid-28-*O*-β-*D*-glucopyranosyl ester (**11**), allantoin (**12**), ajugasterone-C (**13**), β-ecdysterone (**14**), iresinoside (**15**), adenine (**16**), oleanolic acid 3-*O*-β-*D*-glucuronopyranoside (**17**), ficusoside B (**18**), pfaffiaglycoside B (**19**), and β-*D*-Glucopyranosyl-3-(*O*-β-*D*-glucopyranosyloxy)-oleanolate (**20**). **Conclusion** Compounds **7**—**10**, **15**, **17**, **18**, and **20** are isolated from this plant for the first time.

Key words: domestic *Pfaffia glomerata* Pedersen.; Amaranthaceae; benzene-1,4-diol; vanillic acid; oleanolic acid 3-*O*-β-*D*-glucuronopyranoside; ficusoside B

收稿日期：2017-08-24

基金项目：广西科学研究与技术开发计划项目（桂科攻 11107009-3-3）

作者简介：陈 路（1979—），男，助理研究员，从事新药开发、植物化学研究。E-mail: 150388451@qq.com

***通信作者** 黄锁义（1964—），男，教授，从事天然药物化学及产品开发等研究。Tel: (0776)2850590 E-mail: huangsuoyi@163.com

蓝鸣生（1957—），男，主任药师，从事天然药物化学、中药资源及产品开发等研究。Tel: 13977104998 E-mail: lanmingsheng@126.com

巴西人参是苋科（Amaranthaceae）莽棉苋属 *Pfaffia* Mart. 的多年生草本植物，原产于南美洲的亚马逊河流域，主要植物来源有 *Hebanthe eriantha* (Poir) Pedersen. [曾用学名 *Pfaffia paniculata* (Mart) Kuntze]、*Pfaffia glomerata* (Spreng) Pedersen. 等，药用部位为根部。现代药理学研究显示其作用主要体现在调节免疫系统、防治癌症、促进激素分泌和滋补腺体等方面[1]。20 世纪 90 年代末期起，我国医药工作者对巴西人参进行了考察和研究，并在国内引种栽培成功。本实验研究的品种是在国内栽培成功的巴西人参 *Pfaffia glomerata* (Spreng) Pedersen.，课题组前期的研究显示，国产巴西人参醋酸乙酯部位能有效抑制小鼠肝癌 H_{22} 及肉瘤 S_{180} 细胞的增殖[2]。本实验从该部位分离得到 20 个化合物，分别鉴定为正十一醇（1-undecanol，**1**）、油酸（oleic acid，**2**）、β-谷甾醇（β-sitosterol，**3**）、2-羟基-4,6-二甲氧基苯乙酮（2-hydroxy-4,6-dimethoxy-acetophenone，**4**）、齐墩果酸（oleanolic acid，**5**）、pfaffianol A（**6**）、对苯二酚（benzene-1,4-diol，**7**）、香草酸（vanillic acid，**8**）、iresinone（**9**）、3,4 二羟基肉桂酸乙酯（ethylcaffeate，**10**）、齐墩果酸-28-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖酯苷（oleanoic acid-28-*O*-β-*D*-glucopyranosyl ester，**11**）、尿囊素（allantoin，**12**）、筋骨草甾酮 C（ajugasterone-C，**13**）、β-蜕皮甾酮（β-ecdysterone，**14**）、iresinoside（**15**）、腺嘌呤（adenine，**16**）、齐墩果酸-3-*O*-β-*D*-葡萄糖醛酸苷（oleanolic acid 3-*O*-β-*D*-glucuronopyranoside，**17**）、ficusoside B（**18**）、pfaffiaglycoside B（**19**）、β-*D*-吡喃葡萄糖基-3-(*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖醛酸)-齐墩果酸酯[β-*D*-glucopyranosyl-3-(*O*-β-*D*-glucopyranosyloxy)-oleanolate，**20**]。其中化合物 **7**～**10**、**15**、**17**、**18**、**20** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Varian 600 MHz 核磁共振波谱仪（美国 Varian 公司），超高效液相-四极杆飞行时间质谱联用仪（美国 Waters 公司），X-5 显微熔点测定仪（巩义市予华仪器有限责任公司），薄层色谱硅胶 GF_{254}、柱色谱硅胶（青岛海洋化工集团公司），Sephadex LH-20（美国 GE 公司），MCI GEL（日本三菱化学株式会社），Toyopearl HW-40（日本东曹株式会社），所用氯仿、甲醇等试剂均为分析纯，购于成都市科龙化工试剂厂。

本实验所用的药材采购于广西南宁市的华夏本草公司种植园，经中国医学科学院药用植物园张本刚教授鉴定为苋科莽棉苋属植物巴西人参 *Pfaffia glomerata* (Spreng) Pedersen.，标本保存于广西药用植物园。

2 提取与分离

国产巴西人参药材粗粉用 85%乙醇回流提取，减压浓缩，浸膏加水混悬后分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇分别萃取，浓缩各萃取液，得到不同部位提取物。取醋酸乙酯部位浸膏 100 g，溶解并吸附于 100 g 硅胶（100～200 目），干燥后以 15 倍用量的硅胶进行柱色谱分离（1.5 kg，200～300 目），用石油醚、醋酸乙酯、丙酮、甲醇以极性由小到大进行梯度洗脱，粗分为 5 个流分：A（19 g）、B（15 g）、C（13 g）、D（21 g）、E（11 g）。经反复硅胶柱色谱、反相树脂 MCI 柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶、Toyopearl HW-40 凝胶柱色谱等，分别从 A 流分中得到化合物 **1**（8 mg）、**2**（90 mg）；从 B 流分中得到化合物 **3**（915 mg）、**4**（130 mg）、**5**（500 mg）、**6**（11 mg）、**7**（1 mg）、**8**（14 mg）；从 C 流分中得到化合物 **9**（110 mg）、**10**（26 mg）、**11**（30 mg）、**12**（15 mg）、**13**（135 mg）；从 D 流分中得到化合物 **14**（30 g）、**15**（375 mg）、**16**（10 mg）、**17**（21 mg）、**18**（29 mg）；从 E 流分中得到化合物 **19**（76 mg）、**20**（106 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：无色油状液体，HR-ESI-MS *m*/*z*: 172.956 0 $[M+H]^+$，分子式 $C_{11}H_{24}O$。^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.88 (3H, t, J = 5.9 Hz, H-1), 1.24～1.36 (16H, m, H-3～10), 1.52～1.56 (2H, m, H-2), 3.65 (2H, t, J = 6.7 Hz, H-11)。以上数据与文献报道基本一致[3]，故鉴定化合物 **1** 为正十一烷醇。

化合物 **2**：无色油状液体，HR-ESI-MS *m*/*z*: 281.248 0 $[M-H]^-$，分子式 $C_{18}H_{34}O_2$。^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.86 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-18), 1.23 (8H, m, H-4～7), 1.24 (20H, m, H-12～17), 1.61 (2H, m, H-3), 1.96 (4H, m, H-8, 11), 2.33 (2H, t, J = 7.3 Hz, H-2), 5.28 (2H, dd, J = 5.2, 8.5 Hz, H-9, 10)。以上数据与文献报道基本一致[4]，故鉴定化合物 **2** 为油酸。

化合物 **3**：白色针晶（氯仿），mp 138～140 ℃，与 β-谷甾醇对照品进行 TLC 分析，Rf 值一致，两者混合后，熔点无明显变化，故鉴定化合物 **3** 为 β-谷甾醇。

化合物 **4**：白色针晶（氯仿），HR-ESI-MS *m*/*z*: 197.081 5 [M＋H]$^+$，分子式 $C_{10}H_{12}O_4$。^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.58 (3H, s, CH_3), 3.79 (3H, s, 4-OCH_3), 3.82 (3H, s, 6-OCH_3), 5.89 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-3), 6.02 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-5), 14.02 (1H, s, 2-OH)；^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 32.8 (CH_3), 55.4 (OCH_3), 55.6 (OCH_3), 203.1 (C = O), 106.0 (C-1), 162.9 (C-2), 93.5 (C-3), 167.5 (C-4), 90.7 (C-5), 166.0 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致[5]，故鉴定化合物 **4** 为 2-羟基- 4,6-二甲氧基苯乙酮。

化合物 **5**：白色针晶（氯仿），HR-ESI-MS *m*/*z*: 455.353 0 [M－H]$^-$，分子式 $C_{30}H_{48}O_3$。^{1}H-NMR (600 MHz, pyridine-d_5) δ: 0.73 (3H, s, H-26), 0.76 (3H, s, H-24), 0.89 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-30), 0.91 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, s, H-23), 1.11 (3H, s, H-27), 2.80 (1H, dd, *J* = 4.0, 13.7 Hz, H-18), 3.20 (1H, dd, *J* = 4.1, 11.3 Hz, H-3), 5.26 (1H, t, *J* = 3.5 Hz, H-12)；^{13}C-NMR (150 MHz, pyridine-d_5) δ: 38.6 (C-1), 26.2 (C-2), 78.1 (C-3), 39.5 (C-4), 55.8 (C-5), 18.5 (C-6), 33.2 (C-7), 39.8 (C-8), 48.0 (C-9), 37.0 (C-10), 23.8 (C-11), 122.6 (C-12), 144.8 (C-13), 42.2 (C-14), 28.2 (C-15), 23.8 (C-16), 46.7 (C-17), 42.0 (C-18), 46.7 (C-19), 31.0 (C-20), 34.3 (C-21), 33.3 (C-22), 28.3 (C-23), 17.0 (C-24), 15.5 (C-25), 17.41 (C-26), 26.2 (C-27), 180.2 (C-28), 33.2 (C-29), 23.8 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致[6]，故鉴定化合物 **5** 为齐墩果酸。

化合物 **6**：白色针晶（甲醇），HR-ESI-MS *m*/*z*: 455.317 0 [M－H]$^-$，分子式为 $C_{29}H_{44}O_4$。^{1}H-NMR (600 MHz, pyridine-d_5) δ: 0.91 (3H, s, H-25), 1.07 (3H, s, H-24), 1.08 (3H, s, H-26), 1.29 (3H, s, H-23), 1.35 (3H, s, H-27), 0.88 (1H, m, H-5), 3.42 (1H, d, *J* = 13.0 Hz, H-18), 3.51 (1H, m, H-3), 4.82 (1H, s, H-29α), 4.87 (1H, s, H-29β), 4.44 (1H, m, H-16), 5.58 (1H, s, H-12)；^{13}C-NMR (150 MHz, pyridine-d_5) δ: 37.5 (C-1), 26.7 (C-2), 76.8 (C-3), 39.9 (C-4), 54.5 (C-5), 18.0 (C-6), 35.9 (C-7), 40.7 (C-8), 48.1 (C-9), 37.1 (C-10), 22.5 (C-11), 122.5 (C-12), 141.5 (C-13), 45.6 (C-14), 38.0 (C-15), 63.8 (C-16), 49.5 (C-17), 49.3 (C-18), 42.8 (C-19), 147.3 (C-20), 28.6 (C-21), 31.8 (C-22), 27.6 (C-23), 15.2 (C-24), 14.2 (C-25), 16.3 (C-26), 25.9 (C-27), 178.8 (C-28), 106.3 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致[7]，故鉴定化合物 **6** 为 pfaffianol A。

化合物 **7**：白色透明针晶（氯仿），mp 171～173 ℃，分子式 $C_6H_6O_2$。^{1}H-NMR (600 MHz, pyridine-d_5) δ: 6.36 (4H, s, H-2, 3, 5, 6), 7.35 (2H, s, H-1, 4)；^{13}C-NMR (150 MHz, pyridine-d_5) δ: 115.8 (C-2, 3, 5, 6), 150.4 (C-1, 4)。以上数据与文献报道基本一致[8]，故鉴定化合物 **7** 为对苯二酚。

化合物 **8**：白色针晶（甲醇），mp 210～212 ℃，HR-ESI-MS *m*/*z*: 167.035 1 [M－H]$^-$，分子式 $C_8H_8O_4$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ: 7.53 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.82 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-5), 7.54 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 3.87 (3H, s, OCH_3)；^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ: 121.7 (C-1), 114.9 (C-2), 147.1 (C-3), 151.1 (C-4), 114.9 (C-5), 123.5 (C-6), 168.7 (C-7), 56.4 (OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致[9]，故鉴定化合物 **8** 为香草酸。

化合物 **9**：黄色针晶（甲醇），HR-ESI-MS *m*/*z*: 393.097 0 [M－H]$^-$，分子式为 $C_{22}H_{18}O_7$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ: 6.07 (1H, s, H-5), 6.68 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-7), 7.22 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 4.71 (1H, t, *J* = 7.8 Hz, H-9), 3.13 (1H, dd, *J* = 15.7, 7.3 Hz, H-10β), 3.28 (1H, dd, *J* = 15.7, 7.3 Hz, H-10α), 7.31 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2′, 6′), 6.74 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3′, 5′), 7.26 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2″, 6″), 6.47 (2H, d, *J* = 15.9 Hz, H-3″, 5″)；^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ: 165.5 (C-2), 105.3 (C-3), 166.8 (C-4), 100.0 (C-5), 158.6 (C-6), 115.5 (C-7), 134.7 (C-8), 35.7 (C-9), 36.7 (C-10), 175.8 (C-11), 126.9 (C-1′), 128.8 (C-2′), 128.8 (C-6′), 115.3 (C-3′), 115.5 (C-5′), 158.2 (C-4′), 133.8 (C-1″), 128.3 (C-2″), 128.3 (C-6″), 114.5 (C-3″), 114.5 (C-5″), 155.2 (C-4″)。以上数据与文献报道基本一致[10]，故鉴定化合物 **9** 为 iresinone。

化合物 **10**：白色粉末，mp 201～203 ℃，HR-ESI-MS *m*/*z*: 207.210 3 [M－H]$^-$，分子式 $C_{11}H_{12}O_4$。^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.24 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-10), 4.17 (2H, q, *J* = 7.2 Hz, H-11), 6.25 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 6.86 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.98 (1H, dd, *J* = 1.4, 8.4 Hz, H-6), 7.08 (1H, d, *J* = 0.9 Hz, H-2), 7.55 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7)。以上数据与文献报道基本一致[11]，故鉴定化合物 **10** 为 3,4-二羟基肉桂酸乙酯。

化合物 **11**：白色粉末，HR-ESI-MS *m*/*z*: 617.736 8 [M－H]$^-$，分子式为 $C_{36}H_{58}O_8$。^{1}H-NMR (600 MHz,

pyridine-d_5) δ: 0.80 (3H, s, H-26), 0.82 (3H, s, H-24), 0.83 (3H, s, H-29), 0.94 (3H, s, H-30), 1.05 (3H, s, H-25), 1.14 (3H, s, H-23), 1.16 (3H, s, H-27), 3.12 (1H, dd, J = 13.0, 3.5 Hz, H-18), 3.35 (1H, dd, J = 10, 3.5 Hz, H-3), 5.24 (1H, t, J = 2.9 Hz, H-12), 5.37 (1H, d, J = 8.1 Hz, Glc-H-1), 3.11 (1H, m, Glc-H-2), 3.36 (1H, m, Glc-H-3), 3.15 (1H, m, Glc-H-4), 3.34 (1H, m, Glc-H-5), 3.95 (1H, d, J = 12.1 Hz, Glc-H-6α), 3.67 (1H, m, Glc-H-6β)；^{13}C-NMR (150 MHz, pyridine-d_5) δ: 37.9 (C-1), 24.4 (C-2), 93.4 (C-3), 40.0 (C-4), 56.4 (C-5), 19.4 (C-6), 33.7 (C-7), 40.5 (C-8), 48.7 (C-9), 39.5 (C-10), 24.6 (C-11), 123.5 (C-12), 144.7 (C-13), 42.7 (C-14), 29.4 (C-15), 28.7 (C-16), 31.4 (C-17), 42.3 (C-18), 47.6 (C-19), 31.4 (C-20), 34.6 (C-21), 33.7 (C-22), 28.8 (C-23), 17.2 (C-24), 16.3 (C-25), 18.1 (C-26), 26.7 (C-27), 177.1 (C-28), 33.1 (C-29), 24.1 (C-30), 96.3 (Glc-C-1), 74.7 (Glc-C-2), 78.7 (Glc-C-3), 71.6 (Glc-C-4), 79.5 (Glc-C-5), 62.7 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致[12]，故鉴定化合物 **11** 为齐墩果酸-28-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖酯苷。

化合物 **12**：白色粉末，HR-ESI-MS *m*/*z*: 157.034 4 $[M-H]^-$，分子式 $C_4H_6O_3N_4$。^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ: 5.22 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-4), 5.70 (1H, s, H-8), 6.84 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6), 7.97 (1H, s, H-3), 10.47 (1H, s, H-1)；^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ: 174.0 (C-5), 157.8 (C-7), 157.2 (C-2), 62.8 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致[13]，故鉴定化合物 **12** 为尿囊素。

化合物 **13**：无色针晶（甲醇），HR-ESI-MS *m*/*z*: 481.316 5 $[M+H]^+$，分子式为 $C_{27}H_{44}O_7$。^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ: 0.82 (3H, s, H-18), 0.89 (3H, s, H-26), 1.11 (3H, s, H-19), 1.11 (3H, s, H-27), 1.13 (3H, s, H-21), 3.06 (1H, m, H-1α), 1.33 (1H, m, H-1β), 4.14 (1H, ddd, J = 11.8, 4.0, 3.0 Hz, H-2), 3.82 (1H, m, H-3), 2.08 (1H, td, J = 12.8, 4.6 Hz, H-5), 5.68 (1H, s, H-7), 3.17 (1H, dd, J = 10.0, 5.2 Hz, H-9), 4.41 (1H, m, H-11), 2.31 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-17), 1.11 (3H, s, H-19), 1.13 (3H, s, H-21), 3.35 (1H, m, H-22), 1.66 (1H, s, H-25)；^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ: 34.9 (C-1), 68.5 (C-2), 68.3 (C-3), 32.6 (C-4), 51.8 (C-5), 204.4 (C-6), 122.2 (C-7), 167.0 (C-8), 39.4 (C-9), 38.3 (C-10), 70.4 (C-11), 43.1 (C-12), 48.6 (C-13), 84.7 (C-14), 32.0 (C-15), 22.0 (C-16), 50.4 (C-17), 18.9 (C-18), 27.8 (C-19), 77.4 (C-20), 21.8 (C-21), 77.9 (C-22), 31.8 (C-23), 33.3 (C-24), 30.7 (C-25), 22.7 (C-26), 25.6 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致[14]，故鉴定化合物 **13** 为筋骨草甾酮 C。

化合物 **14**：白色针晶（甲醇），HR-ESI-MS *m*/*z*: 481.316 5 $[M+H]^+$，分子式为 $C_{27}H_{44}O_7$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ: 0.87 (3H, s, H-18), 0.95 (3H, s, H-19), 1.18 (3H, s, H-21), 1.18 (3H, s, H-26), 1.19 (3H, s, H-27), 1.78 (1H, m, H-1α), 1.41 (1H, t, J = 12.7 Hz, H-1β), 3.84 (1H, ddd, J = 11.8, 4.0, 3.0 Hz, H-2), 3.94 (1H, m, H-3), 2.35 (1H, dd, J = 4.9, 11.5 Hz, H-5), 5.80 (1H, s, H-7), 3.13 (1H, t, J = 8.1, 8.2 Hz, H-9), 1.80 (1H, m, H-11α), 1.71 (1H, m, H-11β), 2.38 (1H, t, J = 4.9 Hz, H-17), 3.32 (1H, m, H-22)；^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ: 37.3 (C-1), 68.7 (C-2), 68.5 (C-3), 32.8 (C-4), 51.8 (C-5), 206.4 (C-6), 122.1 (C-7), 168.0 (C-8), 35.1 (C-9), 39.3 (C-10), 21.5 (C-11), 32.5 (C-12), 49.4 (C-13), 85.2 (C-14), 31.8 (C-15), 21.6 (C-16), 50.5 (C-17), 18.1 (C-18), 24.4 (C-19), 77.9 (C-20), 21.0 (C-21), 78.4 (C-22), 27.3 (C-23), 42.4 (C-24), 71.3 (C-25), 28.9 (C-26), 29.7 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致[14]，故鉴定化合物 **14** 为 β-蜕皮甾酮。

化合物 **15**：黄色粉末，HR-ESI-MS *m*/*z*: 555.150 3 $[M-H]^-$，分子式为 $C_{28}H_{28}O_{12}$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ: 6.45 (1H, s, H-5), 6.67 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-7), 7.18 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 4.83 (1H, t, J = 7.0 Hz, H-9), 3.05 (1H, m, H-10β), 3.13 (1H, m, H-10α), 7.30 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2′, 6′), 6.74 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-3′, 5′), 7.29 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2″, 6″), 6.55 (2H, d, J = 15.9 Hz, H-3″, 5″), 5.14 (1H, d, J = 7.0 Hz, Glc-H-1), 3.44～3.94 (7H, m, Glc-H-2～6)；^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ: 165.0 (C-2), 109.5 (C-3), 165.4 (C-4), 97.8 (C-5), 158.8 (C-6), 115.6 (C-7), 135.2 (C-8), 36.8 (C-9), 38.6 (C-10), 178.3 (C-11), 127 (C-1′), 128.8 (C-2′, 6′), 114.7 (C-3′, 5′), 158.5 (C-4′), 133.6 (C-1″), 128.1 (C-2″, 6″), 114.6 (C-3″, 5″), 155.1 (C-4″), 99.5 (Glc-C-1), 73.3 (Glc-C-2), 76.4 (Glc-C-3), 69.6 (Glc-C-4), 77.0 (Glc-C-5), 60.9 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致[10]，故鉴定化合物 **15** 为 iresinoside。

化合物 **16**：白色粉末，HR-ESI-MS *m*/*z*: 134.046 2 [M－H]$^-$，分子式 $C_5H_5N_5$，^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ: 6.69 (2H, s, 6-NH_2), 8.05 (1H, s, H-8), 8.09 (1H, s, H-2), 12.59 (1H, br s, 9-NH)。以上数据与文献报道基本一致[15]，故鉴定化合物 **16** 为腺嘌呤。

化合物 **17**：白色粉末，HR-ESI-MS *m*/*z*: 631.384 5 [M－H]$^-$，分子式 $C_{36}H_{56}O_9$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ: 0.79 (3H, s, H-26), 0.83 (3H, s, H-24), 0.89 (3H, s, H-29), 0.92 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-25), 1.04 (3H, s, H-23), 1.14 (3H, s, H-27), 0.77 (1H, d, *J* = 12.1 Hz, H-5), 1.29 (1H, brd, *J* = 17.6 Hz, H-19), 1.38 (2H, t, *J* = 13.2 Hz, H-6), 1.66 (1H, t, *J* = 13.7 Hz, H-19), 3.18 (1H, dd, *J* = 11.7, 4.2 Hz, H-3), 4.32 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, GluA-H-1), 3.22 (1H, t, *J* = 8.5 Hz, GluA-H-2), 3.36 (1H, dd, *J* = 9.0, 8.8 Hz, GluA-H-3), 3.42 (1H, t, *J* = 9.2 Hz, GluA-H-4), 3.54 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, GluA-H-5), 5.22 (1H, brt, *J* = 3.3 Hz, H-12)；^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ: 36.5 (C-1), 27.2 (C-2), 89.5 (C-3), 38.8 (C-4), 55.6 (C-5), 18.1 (C-6), 32.5 (C-7), 39.1 (C-8), 46.3 (C-9), 38.3 (C-10), 23.1 (C-11), 122.2 (C-12), 143.9 (C-13), 41.5 (C-14), 27.4 (C-15), 25.4 (C-16), 45.9 (C-17), 41.4 (C-18), 45.9 (C-19), 30.2 (C-20), 33.6 (C-21), 32.6 (C-22), 27.1 (C-23), 15.7 (C-24), 14.6 (C-25), 16.6 (C-26), 25.1 (C-27), 181.0 (C-28), 32.2 (C-29), 22.7 (C-30), 105.3 (GluA-C-1), 74.1 (GluA-C-2), 76.5 (GluA-C-3), 72.3 (GluA-C-4), 75.2 (GluA-C-5), 175.6 (GluA-C-6)。以上数据与文献报道基本一致[16]，故鉴定化合物 **17** 为齐墩果酸-3-*O*-β-*D*-葡萄糖醛酸苷。

化合物 **18**：白色粉末，HR-ESI-MS *m*/*z*: 714.552 4 [M－H]$^-$，分子式 $C_{40}H_{77}O_9N$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ: 3.85 (1H, d, *J* = 11.7 Hz, Glc-H-6a), 3.69 (1H, dd, *J* = 2.8, 10.4 Hz, Glc-H-6b), 4.11 (1H, m, H-1), 3.65 (1H, m, H-2), 1.39 (1H, m, H-3), 1.27 (22H, brs, H-4～14), 1.27 (2H, brs, H-15), 1.27 (2H, brs, H-16), 0.89 (2H, t, *J* = 6.9 Hz, H-17), 4.03 (1H, m, H-2′), 1.64 (2H, m, H-3′), 1.26 (8H, brs, H-4′～7′), 2.01 (1H, m, H-8′), 5.38 (1H, m, H-9′), 5.39 (1H, m, H-10′), 2.03 (2H, m, H-11′), 1.27 (4H, brs, H-12′～13′), 1.28 (2H, brs, H-14′), 1.29 (2H, brs, H-15′), 0.89 (2H, t, *J* = 6.9 Hz, H-16′), 4.25 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, Glc-H-1″), 3.17 (1H, dd, *J* = 1.4, 7.8 Hz, Glc-H-2″), 3.37 (1H, m, Glc-H-3″), 3.29 (1H, m, Glc-H-4″), 3.26 (1H, m, Glc-H-5″), 3.93 (1H, m, Glc-H-6″α), 3.34 (1H, dd, *J* = 3.6, 9.1 Hz, Glc-H-6″β)；^{13}C-NMR (150 MHz, pyridine-d_5) δ: 70.4 (C-CH_2-Glc), 48.9 (C-1), 72.5 (C-2), 25.9 (C-3), 29.6～30.3 (C-4～14), 32.2 (C-15), 23 (C-16), 14.4 (C-17), 175.6 (C-1′), 71.6 (C-2′), 34.9 (C-3′), 29.6～30.3 (C-4′～7′), 27.8 (C-8′), 130.7 (C-9′), 130.7 (C-10′), 26.2 (C-11′), 29.6～30.3 (C-12′～13′), 33.1 (C-14′), 23.0 (C-15′), 14.3 (C-16′), 105.7 (Glc-C-1″), 72.4 (Glc-C-2″), 78.5 (Glc-C-3″), 71.2 (Glc-C-4″), 75.2 (Glc-C-5″), 62.7 (Glc-C-6″)。以上数据与文献报道基本一致[17-18]，故鉴定化合物 **18** 为 ficusoside B。

化合物 **19**：白色针晶（甲醇），HR-ESI-MS *m*/*z*: 631.348 6 [M－H]$^-$，分子式为 $C_{35}H_{52}O_{10}$。^{1}H-NMR (600 MHz, pyridine-d_5) δ: 0.87 (3H, s, H-25), 1.08 (3H, s, H-24), 1.08 (3H, s, H-26), 1.43 (3H, s, H-23), 1.45 (3H, s, H-27), 0.83 (1H, m, H-5), 3.47 (1H, dd, *J* = 4.5, 13.2 Hz, H-18), 3.51 (1H, dd, *J* = 4.1, 11.7 Hz, H-3), 4.75 (1H, t, *J* = 9.3 Hz, H-16), 4.88 (1H, s, H-29α), 4.93 (1H, s, H-29β), 5.18 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1′), 5.52 (1H, t, *J* = 3.8 Hz, H-12)；^{13}C-NMR (151 MHz, pyridine-d_5) δ: 38.3 (C-1), 26.4 (C-2), 89.0 (C-3), 39.7 (C-4), 55.8 (C-5), 18.5 (C-6), 33.1 (C-7), 39.8 (C-8), 47.1 (C-9), 36.9 (C-10), 23.7 (C-11), 123.3 (C-12), 142.9 (C-13), 44.4 (C-14), 38.6 (C-15), 65.1 (C-16), 50.9 (C-17), 49.7 (C-18), 41.0 (C-19), 148.6 (C-20), 30.1 (C-21), 33.0 (C-22), 28.2 (C-23), 16.9 (C-24), 15.5 (C-25), 17.1 (C-26), 27.0 (C-27), 180.2 (C-28), 107.4 (C-29), 107.3 (C-30), 75.5 (C-31), 78.1 (C-32), 73.6 (C-33), 78.3 (C-34), 173.0 (C-35)。以上数据与文献报道基本一致[7]，故鉴定化合物 **19** 为 pfaffiaglycoside B。

化合物 **20**：白色粉末，HR-ESI-MS *m*/*z*: 793.437 9 [M－H]$^-$，分子式 $C_{42}H_{66}O_{14}$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ: 0.77 (3H, s, H-26), 0.82 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-30), 0.92 (3H, s, H-25), 1.03 (3H, s, H-23), 1.14 (3H, s, H-27), 3.17 (1H, dd, *J* = 11.7, 4.2 Hz, H-3), 0.75 (1H, s, H-5), 1.57 (1H, m, H-9), 5.23 (1H, s, H-12), 2.83 (1H, dd, *J* = 13.8, 3.4 Hz, H-18), 5.36 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-Glc-1), 4.32 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, Gla-H-1), 3.22 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, Gla-H-2)；^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ: 40.1 (C-1), 27.3 (C-2), 89.9 (C-3), 40.2 (C-4), 56.5 (C-5),

19.2 (C-6), 33.9 (C-7), 40.6 (C-8), 48.7 (C-9), 37.6 (C-10), 24.5 (C-11), 123.6 (C-12), 144.8 (C-13), 42.8 (C-14), 29.0 (C-15), 24.1 (C-16), 47.7 (C-17), 42.4 (C-18), 46.8 (C-19), 31.5 (C-20), 34.7 (C-21), 33.3 (C-22), 28.9 (C-23), 17.7 (C-24), 16.3 (C-25), 18.1 (C-26), 26.9 (C-27), 177.1 (C-28), 33.7 (C-29), 24.4 (C-30), 96.5 (Glc-C-1), 74.1 (Glc-C-2), 78.9 (Glc-C-3), 71.7 (Glc-C-4), 80.0 (Glc-C-5), 62.8 (Glc-C-6), 107.3 (GluA-C-1), 74.8 (GluA-C-2), 73.9 (GluA-C-3), 79.5 (GluA-C-4), 75.9 (GluA-C-5), 171.6 (GluA-C-6)。以上数据与文献报道基本一致[16]，故鉴定化合物 **20** 为 β-*D*-吡喃葡萄糖基-3-(*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖醛酸)-齐墩果酸酯。

参考文献

[1] 陈 路, 刘远俊, 马小军, 等. 巴西人参化学成分和药理活性研究进展 [J]. 生物资源, 2017, 39(1): 10-16.

[2] 陈 路, 黄 健, 蓝鸣生, 等. 国产巴西人参乙酸乙酯提取物对小鼠移植性 H_{22} 和 S_{180} 实体瘤的抑制作用研究 [J]. 广西医科大学学报, 2014, 31(4): 563-565.

[3] Kawamoto T, Fukuyama T, Ryu I. Radical addition of alkyl halides to formaldehyde in the presence of cyanoborohydride as a radical mediator. a new protocol for hydroxymethylation reaction [J]. *J Org Chem*, 1986, 310(135): 875-877.

[4] Yang N Y, Liu L, Tao W W, *et al*. Antithrombotic lipids from Semen Persicae [J]. *Nat Prod Res*, 2011, 25(17): 1650-1656.

[5] Calixto J B, Miguel O G, Yunes R A, *et al*. Action of 2-hydroxy-4,6-dimethoxyacetophenone isolated from *Sebastiania schottiana* [J]. *Planta Med*, 1990, 56(1): 31-35.

[6] Huang Y, Aisa H A, Isaev M I. Isoprenoids of *Euphorbia sororia*. I. Triterpenoids [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(6): 921-924.

[7] Nakamura S, Chen G, Nakashima S, *et al*. Brazilian natural medicines. IV. 1) new noroleanane-type triterpene and ecdysterone-type sterol glycosides and melanogenesis inhibitors from the roots of *Pfaffia glomerata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2010, 58(5): 690-695.

[8] González-Calderón D, González-González C A, Fuentes-Benítez A. A novel chemoselective cleavage of (tert-butyl) (dimethyl) silyl (TBS) ethers catalyzed by $Ce(SO_4)_2{\cdot}4H_2O$ [J]. *Helv Chim Acta*, 2014, 97(7): 965-972.

[9] Yang D, Xie H, Yang B, *et al*. Two tetrahydroisoquinoline alkaloids from the fruit of *Averrhoa carambola* [J]. *Phytochem Lett*, 2014, 7(1): 217-220.

[10] Shiobara Y, Inoue S S, Nishiguchi Y, *et al*. Iresinoside, a yellow pigment from *Pfaffia iresinoides* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(3): 953-956.

[11] Wu H K, Su Z, Aisa H A, *et al*. Components of *Cichorium glandulosum* seeds [J]. *Chem Nat Comp*, 2007, 43(4): 472-473.

[12] 太志刚, 胡旭佳, 刘谋盛, 等. 翼茎羊耳菊的化学成分研究 [J]. 昆明理工大学学报, 2013, 38(3): 85-88..

[13] Sang S, Lao A, Wang H, *et al*. A phenylpropanoid glycoside from *Vaccaria segetalis* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(3): 569-571.

[14] Budesínský M, Vokác K, Harmatha J, *et al*. Additional minor ecdysteroid components of *Leuzea carthamoides* [J]. *Steroids*, 2008, 73(5): 502-514.

[15] Liu R H, Luo H, Li Y L. *N*-containing compounds from the traditional Chinese medicine Chansu [J]. *Chem Nat Comp*, 2009, 45(4): 599-600.

[16] Ridout C L, Price K R, Parkin G, *et al*. Saponins from sugar beet and the floc problem [J]. *J Agric Food Chem*, 1994, 42(2): 279-282.

[17] Jung J H, Lee C O, Kim Y C, *et al*. New bioactive cerebrosides from *Arisaema amurense* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(3): 319-322.

[18] Mbosso T J E, Siwe N X, Nguemfo E L, *et al*. Identification of compounds with anti-proliferative activity from the wood of *Ficus elastica* Roxb. ex Hornem. aerial roots [J]. *Fitoterapia*, 2016, 112(1): 65-73.