

## 昆明山海棠根茎的化学成分研究

宋 强, 向燕茹, 林上阳, 陈建伟, 李 祥\*

南京中医药大学, 江苏 南京 210023

**摘要:** 目的 研究昆明山海棠 *Tripterygium hypoglaucum* 根茎的化学成分。方法 采用 95%乙醇渗漉提取昆明山海棠根茎的化学成分, 运用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、中压液相等色谱分离手段对提取物进行分离纯化, 并结合核磁共振、质谱等波谱技术进行结构鉴定。结果 从昆明山海棠中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 3 $\beta$ -羟基-4-羟甲基-阿松香-8,11,13-三烯-7-酮 (1)、3 $\beta$ -乙酰齐墩果酸 (2)、大黄素甲醚 (3)、canophyllal (4)、大黄酚 (5)、quinone 21 (6)、tripterifordin (7)、雷酚萜 B (8)、3,4-二甲氧基苯酚 (9)、integracin A (10)、雷公藤红素 (11)、 $\beta$ -谷甾醇 (12)。结论 化合物 1 为 1 个新二萜类化合物, 命名为海棠酮; 化合物 8~10 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 昆明山海棠; 二萜; 海棠酮; 3 $\beta$ -乙酰齐墩果酸; 大黄素甲醚; 雷酚萜 B; 3,4-二甲氧基苯酚

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)22-5395-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.22.002

## Chemical constituents from rhizome of *Tripterygium hypoglaucum*

SONG Qiang, XIANG Yan-ru, LIN Shang-yang, CHEN Jian-wei, LI Xiang

College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the rhizome of *Tripterygium hypoglaucum*. **Methods** The concrete exacted by 95% ethanol from the rhizome of *T. hypoglaucum* was isolated and purified by chromatography on silica gel column chromatography, gel column chromatography, MPLC, etc. The structures of the chemical constituents were elucidated by means of NMR, MS, etc. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as 3 $\beta$ -hydroxy-4-hydroxymethyl-abieta-8,11,13-trien-7-one (1), 3 $\beta$ -acetoxy oleanolic acid (2), physcion (3), canophyllal (4), chrysophenol (5), quinone 21 (6), tripterifordin (7), triptobenzene B (8), 3,4-dimethoxyphenol (9), integracin A (10), celastrol (11), and  $\beta$ -sitosterol (12). **Conclusion** Compound 1 is a new diterpene named tripterone, compounds 8—10 are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Tripterygium hypoglaucum* (Lévl.) Hutch; diterpene; tripterone; 3 $\beta$ -acetoxy oleanolic acid; physcion; triptobenzene B; 3,4-dimethoxyphenol

卫矛科雷公藤属植物昆明山海棠 *Tripterygium hypoglaucum* (Lévl.) Hutch, 又名紫金藤等<sup>[1]</sup>。《植物名实图考》以昆明山海棠之名收载, 其主要分布于浙江、江西、四川、云南等地。多以其根入药, 具有祛风湿、祛瘀通络、续筋接骨的功效。近年来研究表明, 昆明山海棠具有抗肿瘤、抗生育、抗炎等药理作用<sup>[2-5]</sup>。临床多用于治疗系统性红斑狼疮、肾病、类风湿性关节炎等自身免疫性疾病<sup>[6-8]</sup>。为了更好地对其资源进行合理的开发利用, 阐明其药效物质基础, 本实验对昆明山海棠根茎的化学成分进行进一步研究。从其 95%乙醇提取物中分离得到 12 个

化合物, 分别鉴定为 3 $\beta$ -羟基-4-羟甲基-阿松香-8,11,13-三烯-7-酮 (3 $\beta$ -hydroxy-4-hydroxymethyl-abieta-8,11,13-trien-7-one, 1)、3 $\beta$ -乙酰齐墩果酸 (3 $\beta$ -acetoxy oleanolic acid, 2)、大黄素甲醚 (physcion, 3)、canophyllal (4)、大黄酚 (chrysophenol, 5)、quinone 21 (6)、tripterifordin (7)、雷酚萜 B (triptobenzene B, 8)、3,4-二甲氧基苯酚 (3,4-dimethoxyphenol, 9)、integracin A (10)、雷公藤红素 (celastrol, 11)、 $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, 12)。其中, 化合物 1 为 1 个新二萜类化合物, 命名为海棠酮; 化合物 8~10 为首次从该植物中分离得到。

收稿日期: 2019-07-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81573577)

作者简介: 宋 强 (1994—), 男, 在读硕士研究生, 专业方向为中药化学与分析。Tel: 18851092830 E-mail: 1518795090@qq.com

\*通信作者 李 祥 Tel: (025)85811280 E-mail: lixiang\_8182@163.com

## 1 仪器与材料

快速中压制备系统(利穗科技公司); LC-20AP 高效制备液相仪(日本岛津公司); Avance AV-500 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); 薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub>、柱色谱硅胶 H(青岛海洋化工厂)。所用化学试剂均为分析纯或色谱纯(江苏汉邦科技公司)。

实验用昆明山海棠药材购自安徽亳州药材市场(产地云南), 经南京中医药大学陈建伟教授鉴定为卫矛科雷公藤属植物昆明山海棠 *Tripterygium hypoglaucum* (Lévl.) Hutch 的带皮干燥根茎。

## 2 提取与分离

将 20 kg 昆明山海棠根茎粉碎, 过 10 目筛, 分批次, 40 倍体积 95% 乙醇渗漉提取, 溶剂减压回收循环使用。提取物减压浓缩至无醇味, 得总浸膏 971.4 g。将总浸膏与硅藻土 1:2 拌样, 固液萃取, 依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、甲醇洗脱, 洗脱液减压浓缩后得石油醚部位浸膏 191.4 g、二氯甲烷部位浸膏 93.4 g、醋酸乙酯部位浸膏 81.2 g 及甲醇部位浸膏(未称重)。

取石油醚部位浸膏 190 g, 经硅胶(100~200 目)柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100)梯度洗脱, 薄层色谱(TLC)鉴定合并相似流分, 得 Fr. 1~13。其中 Fr. 8 析出白色针晶, 重结晶后得化合物 **12** (110.1 mg)。Fr. 3 (15 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100)梯度洗脱, 得 Fr. 3-1~3-11。其中 Fr. 3-5 (6.5 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→0:10)梯度洗脱, 得 Fr. 3-5-1~3-5-5。其中 Fr. 3-5-2 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→0:10)梯度洗脱, 得到 6 个流分 Fr. 3-5-2-1~3-5-2-6。其中第 3 个流分经 Sephadex LH-20, 二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱得化合物 **5** (4.4 mg)。Fr. 3-6 (3.2 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→0:10)梯度洗脱, 得化合物 **3** (5.1 mg) 和化合物 **4** (30.1 mg)。Fr. 3-8 (3.0 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→0:10)梯度洗脱, 得化合物 **2** (34.0 mg)。Fr. 7 (4.3 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→0:10)梯度洗脱, 得 Fr. 7-1~7-6。Fr. 7-4 (2.5 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→0:10)梯度洗脱, 得 Fr. 7-4-1~7-4-7。Fr. 7-4-3 经 Sephadex LH-20, 二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱得 5 个流分 Fr. 7-4-3-1~7-4-3-5。其中第 2 个流分经制备 TLC, 二氯甲烷展开 3 次, 刮板后纯化, 得化合物 **8** (7.3 mg)。Fr. 10

(19.0 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100)梯度洗脱, 得 Fr. 10-1~10-9。Fr. 10-5 (3.5 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100+冰醋酸)洗脱, 得 Fr. 10-5-1~10-5-8。其中第 5 个流分经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇(100:1)洗脱, 得化合物 **6** (29.3 mg)。将 Fr. 13、14 合并为 Fr. H (10.0 g), 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→0:10)洗脱, 得 Fr. H-1~H-8。Fr. H-3 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→0:10)洗脱, 得 Fr. H-3-1~H-3-4。Fr. H-3-2 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇(200:3)洗脱, 得化合物 **7** (44.7 mg)。

取二氯甲烷部位浸膏 93 g, 经硅胶(100~200 目)柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100)梯度洗脱后, 再用醋酸乙酯-甲醇溶剂(50:1→0:50)梯度洗脱, TLC 鉴定合并相似流分, 得 Fr. 1~12。将 Fr. 3、4 流分合并为 Fr. J (3.2 g)。经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→0:10)梯度洗脱, 得 Fr. J-1~J-15。将 Fr. J-6~J-8 合并后经 Sephadex LH-20 (100% 甲醇)洗脱得化合物 **9** (5.9 mg)。Fr. 6 (6.5 g) 经 MCI 柱色谱(70%~100% 甲醇)、中压制备后得 35 个流分 Fr. 6-1~6-35。将 Fr. 6-11~6-14、Fr. 6-16~6-18 合并后经 Sephadex LH-20, 二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱得 16 个流分。其中第 8 个流分经制备高效液相色谱纯化得化合物 **1** (8.7 mg)。取醋酸乙酯部位浸膏 80 g, 经硅胶(100~200 目)柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯溶剂(100:0→0:100)梯度洗脱后, 再用醋酸乙酯-甲醇溶剂(50:1→0:50)梯度洗脱, TLC 鉴定合并相似流分, 得 Fr. 1~8。将 Fr. 3 (3.6 g) 经 Sephadex LH-20, 二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱得 Fr. 3-1~3-15。Fr. 3-5 和 Fr. 3-6 分别经制备高效液相色谱纯化得化合物 **10** (13.9 mg) 和 **11** (17.4 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色油状物。HR-ESI-MS  $m/z$ : 317.211 5 [M+H]<sup>+</sup> (C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>, 计算值 317.211 1), 分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>。[α]<sub>D</sub><sup>24</sup> +1.22° (c 0.10, MeOH)。UV 显示化合物 **1** 在甲醇溶液中最大吸收为 219 nm 和 253 nm。IR 显示有羟基(3 427 cm<sup>-1</sup>)、共轭羰基(1 708 cm<sup>-1</sup>) 和苯环(1 457、1 560、1 607 cm<sup>-1</sup>) 的吸收。该化合物的波谱特征与化合物 3β-hydroxy-abieta-8,11,13-trien-7-one<sup>[9]</sup> 较为相似, 只是化合物 **1** 的 C-18 位由 -CH<sub>2</sub>OH 取代, 而该化合物 C-18 位由

-CH<sub>3</sub> 取代。在氢谱中  $\delta$  3.62 (1H, d,  $J = 11.0$  Hz, H-18) 和 3.87 (1H, d,  $J = 11.0$  Hz, H-18), 两者偶合常数都是 11.0 Hz, 说明两者是同碳偶合, 结合 HSQC 谱可以得知  $\delta$  62.8 (C-18) 与  $\delta$  3.62、3.87 处的氢直接相关, 并且  $\delta$  62.8 是个连氧碳, 结合分子式可推出该处是 -CH<sub>2</sub>OH 结构片段。由 HMBC 及 DEPT 谱可知  $\delta$  42.4 (C-4) 是个季碳, 且与  $\delta$  3.62、3.87 处的氢远程相关 (图 1), 进一步证实该处由 -CH<sub>2</sub>OH 取代。因此, 化合物 1 的结构鉴定为 3 $\beta$ -羟基-4-羟甲基-阿松香-8,11,13-三烯-7-酮。为 1 个新化合物, 命名为海棠酮; 具体核磁数据见表 1。

化合物 2: 白色针晶 (二氯甲烷), mp 261 ~ 262 °C。ESI-MS  $m/z$ : 439 [M-OAc]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.77 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 0.87 (3H, s, 23-CH<sub>3</sub>),

0.88 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.92 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 0.96 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 1.15 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 2.07 (3H, s, 3-OAc), 2.84 (1H, dd,  $J = 14.0$ , 4.6 Hz, H-18), 4.51 (1H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-3), 5.30 (1H, s,  $J = 3.7$  Hz, H-12); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 15.4 (C-25), 16.7 (C-24), 17.1 (C-26), 18.2 (C-6), 21.3 (C-31), 22.9 (C-2), 23.4 (C-11), 23.5 (C-30), 23.6 (C-16), 25.9 (C-27), 27.7 (C-22), 28.0 (C-23), 30.7 (C-20), 32.4 (C-21), 32.5 (C-15), 33.1 (C-29), 33.8 (C-7), 37.0 (C-10), 37.7 (C-4), 38.1 (C-1), 39.3 (C-8), 41.0 (C-14), 41.6 (C-18), 45.8 (C-19), 46.5 (C-17), 47.5 (C-9), 55.3 (C-5), 80.9 (C-3), 122.6 (C-12), 143.6 (C-13), 171.1 (C-32), 183.2 (C-28)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 2 为 3 $\beta$ -乙酰齐墩果酸。

化合物 3: 黄色针晶 (二氯甲烷), mp 202 ~ 204 °C, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>。ESI-MS  $m/z$ : 285 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.47 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 3.96 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 6.71 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-2), 7.11 (1H, d,  $J = 1.0$  Hz, H-7), 7.39 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-4), 7.65 (1H, d,  $J = 1.0$  Hz, H-5), 12.15 (1H, s, -OH), 12.35 (1H, s, -OH); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 22.2

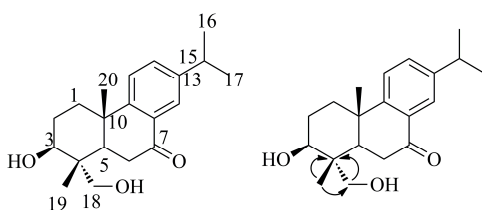


图 1 化合物 1 的结构及关键 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

表 1 化合物 1 的 <sup>13</sup>C-NMR 和 <sup>1</sup>H-NMR 数据 (500/126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  
Table 1 <sup>13</sup>C-NMR and <sup>1</sup>H-NMR data of compound 1 (500/126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)

碳位	$\delta_c$	DEPT 135	$\delta_H$	HSQC	HMBC
1	36.5	CH <sub>2</sub>	1.54 (1H, m); 2.36 (1H, m)	H-1	
2	28.1	CH <sub>2</sub>	1.75 (1H, m); 1.83 (1H, m)	H-2	
3	77.8	CH	3.28 (1H, m)	H-3	H-19
4	42.4	C			H-18, H-19
5	49.0	CH	1.80 (1H, m)	H-5	H-19, H-20
6	37.0	CH <sub>2</sub>	2.89 (1H, m); 2.61 (1H, dd, $J = 3.0, 18.5$ Hz)	H-6	H-20
7	198.9	C			H-6, H-11
8	130.3	C			H-14
9	153.8	C			H-11, H-12, H-20
10	37.8	C			H-14
11	124.0	CH	7.68 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	H-11	H-12, H-15
12	132.9	CH	7.48 (1H, dd, $J = 8.0, 10.0$ Hz)	H-12	H-11, H-15
13	146.6	C			H-14, H-15, H-17
14	125.2	CH	7.38 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	H-14	
15	33.3	CH	2.91 (1H, m)	H-15	H-11, H-12, H-17
16	24.1	CH <sub>3</sub>	1.18 (3H, d, $J = 7.0$ Hz)	H-16	H-17
17	24.2	CH <sub>3</sub>	1.19 (3H, d, $J = 7.0$ Hz)	H-17	H-15
18	62.8	CH <sub>2</sub>	3.62 (1H, d, $J = 11.0$ Hz); 3.87 (1H, d, $J = 11.0$ Hz)	H-18	H-19
19	22.8	CH <sub>3</sub>	1.10 (3H, s)	H-19	H-18
20	23.8	CH <sub>3</sub>	1.21 (3H, s)	H-20	

(6-CH<sub>3</sub>), 56.1 (3-OCH<sub>3</sub>), 106.8 (C-4), 108.2 (C-2), 110.3 (C-8a), 113.7 (C-9a), 121.3 (C-5), 124.5 (C-7), 133.2 (C-10a), 135.3 (C-4a), 148.5 (C-6), 162.5 (C-3), 165.2 (C-8), 166.6 (C-1), 182.1 (C-10), 190.8 (C-9)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为大黄素甲醚。

化合物 **4**: 无色针晶 (二氯甲烷), mp 216~218 °C, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>。ESI-MS *m/z*: 441 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.68 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.73 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.86 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 0.88 (3H, d, *J* = 5.0 Hz, 23-CH<sub>3</sub>), 0.97 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 1.00 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 1.09 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 2.26 (2H, m, H-2), 2.30 (1H, m, H-4), 9.49 (1H, s, H-28); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.8 (C-23), 14.6 (C-24), 17.2 (C-25), 18.1 (C-7), 18.8 (C-26), 20.0 (C-27), 22.3 (C-1), 28.0 (C-15), 28.3 (C-20), 29.4 (C-30), 30.6 (C-12), 32.4 (C-16), 32.4 (C-22), 33.4 (C-21), 34.5 (C-29), 35.0 (C-19), 35.4 (C-11), 36.5 (C-18), 37.1 (C-9), 37.7 (C-13), 38.7 (C-14), 41.1 (C-6), 41.5 (C-2), 42.0 (C-5), 47.7 (C-17), 52.8 (C-8), 58.2 (C-4), 59.3 (C-10), 209.1 (C-28), 213.0 (C-3)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 canophyllal。

化合物 **5**: 黄色针晶 (二氯甲烷), mp 185~186 °C, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>。ESI-MS *m/z*: 255 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.49 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 7.13 (1H, s, H-2), 7.31 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-7), 7.68 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6), 7.84 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-5), 12.05 (1H, s, 1-OH), 12.16 (1H, s, 8-OH); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 22.3 (3-CH<sub>3</sub>), 113.7 (C-13), 115.9 (C-12), 120.0 (C-7), 121.4 (C-4), 124.4 (C-2), 124.6 (C-5), 133.3 (C-14), 133.7 (C-11), 137.0 (C-6), 149.4 (C-3), 162.4 (C-8), 162.7 (C-1), 182.0 (C-10), 192.6 (C-9)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为大黄酚。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>。ESI-MS *m/z*: 327 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.12 (3H, d, *J* = 3.1 Hz, 16-CH<sub>3</sub>), 1.14 (3H, d, *J* = 3.1 Hz, 17-CH<sub>3</sub>), 1.17 (3H, s, 20-CH<sub>3</sub>), 4.72 (1H, ddd, *J* = 17.2, 3.5, 2.0 Hz, H-19), 4.83 (1H, ddt, *J* = 17.2, 3.5, 2.0 Hz, H-19), 6.43 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, H-12); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 18.3 (C-1), 18.5 (C-6), 18.7 (C-20), 21.3 (C-16), 21.4 (C-17), 24.3 (C-7), 26.5 (C-15), 30.8 (C-2), 36.8 (C-10), 42.5 (C-5), 70.3 (C-19), 125.6 (C-3),

131.7 (C-12), 142.6 (C-8), 147.7 (C-9), 153.5 (C-13), 161.3 (C-4), 173.8 (C-18), 187.2 (C-14), 187.5 (C-11)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 quinone 21。

化合物 **7**: 白色针晶 (二氯甲烷), mp 254~256 °C, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>。ESI-MS *m/z*: 301 [M+H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.06 (1H, m, H-1β), 1.22 (3H, s, H-18), 1.42 (3H, s, H-17), 1.70 (1H, m, H-2), 2.17 (1H, brd, *J* = 13.5 Hz, H-1α), 4.15 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-20α), 5.21 (1H, dd, *J* = 2.5, 12.0 Hz, H-20β); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 17.5 (C-11), 20.9 (C-2), 22.4 (C-6), 23.1 (C-18), 24.5 (C-17), 26.0 (C-12), 37.9 (C-14), 38.7 (C-10), 39.7 (C-7), 40.6 (C-1), 40.6 (C-3), 43.0 (C-4), 44.8 (C-8), 48.2 (C-13), 50.3 (C-9), 51.2 (C-5), 57.8 (C-15), 73.9 (C-20), 79.0 (C-16), 176.5 (C-19)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 tripterifordin。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>。ESI-MS *m/z*: 301 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 0.92 (3H, s, H-18), 1.10 (3H, s, H-19), 1.22 (3H, s, H-20), 1.26 (3H, d, *J* = 5.0 Hz, H-17), 1.28 (3H, s, H-16), 2.85 (1H, dd, *J* = 6.5, 16.5 Hz, H-7), 3.15 (1H, sept, *J* = 7.0 Hz, H-15), 3.30 (1H, dd, *J* = 4.5, 11.5 Hz, H-5), 6.85 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-11), 7.03 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-12); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 15.5 (C-18), 18.3 (C-6), 22.6 (C-16), 22.9 (C-17), 24.8 (C-7), 25.0 (C-20), 27.0 (C-15), 28.1 (C-2), 28.3 (C-19), 37.2 (C-1), 37.4 (C-10), 39.0 (C-4), 49.3 (C-5), 78.8 (C-3), 116.6 (C-11), 120.7 (C-8), 123.5 (C-12), 130.3 (C-13), 148.4 (C-9), 150.3 (C-14)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为雷酚萜 B。

化合物 **9**: 棕色粉末。C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>。ESI-MS *m/z*: 306 [2M-2]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.84 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.85 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 4.72 (1H, s, 1-OH), 6.36 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.5 Hz, H-6), 6.49 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-2), 6.74 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 55.8 (4-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (3-OCH<sub>3</sub>), 100.5 (C-2), 105.7 (C-6), 112.3 (C-5), 143.1 (C-4), 149.9 (C-3), 150.1 (C-1)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 3,4-二甲氧基苯酚。

化合物 **10**: 黄色油状物, C<sub>37</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>。ESI-MS *m/z*:

627 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 0.85 (3H, t, *J* = 7.5 Hz, H-18'), 0.88 (3H, t, *J* = 7.5 Hz, H-17), 1.25 (2H, m, H-9), 1.25 (2H, m, H-10), 1.25 (2H, m, H-11), 1.25 (2H, m, H-12), 1.25 (2H, m, H-10'), 1.25 (2H, m, H-11'), 1.25 (2H, m, H-12'), 1.25 (2H, m, H-13'), 1.43 (2H, m, H-16), 1.43 (2H, m, H-16'), 1.43 (2H, m, H-17'), 1.44 (2H, m, H-14'), 1.46 (2H, m, H-8), 1.45 (2H, m, H-9'), 1.57 (2H, m, H-15), 1.58 (2H, m, H-13), 1.97 (3H, s, H-2''), 2.34 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-7), 2.56 (2H, m, H-8'), 4.77 (1H, m, H-15'), 5.05 (1H, m, H-14), 6.00 (3H, brs, H-1, 3, 5), 6.12 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6'), 6.13 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-4'); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 14.2 (C-18'), 14.3 (C-17), 18.6 (C-17'), 18.6 (C-16), 21.3 (C-2''), 25.3 (C-13'), 25.4 (C-12), 29.3 (C-11), 29.3 (C-10), 29.4 (C-12'), 29.4 (C-11'), 29.7 (C-10'), 29.2 (C-9), 31.2 (C-8), 32.0 (C-9'), 34.1 (C-14'), 34.1 (C-13), 35.1 (C-8'), 35.8 (C-7), 36.2 (C-16'), 36.3 (C-15), 73.4 (C-15'), 74.6 (C-14), 100.4 (C-3), 101.0 (C-4'), 106.7 (C-1), 106.7 (C-5), 108.4 (C-2'), 109.6 (C-6'), 144.6 (C-6), 145.0 (C-7'), 158.6 (C-2), 158.6 (C-4), 160.7 (C-5'), 161.5 (C-3'), 170.0 (C-1'), 170.6 (C-1''). 以上波谱数据与文献报道的数据基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 integracin A。

化合物 **11**: 红色晶体 (甲醇-水), mp 200~202 °C, C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>。ESI-MS *m/z*: 451 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 0.64 (3H, s, H-27), 1.07 (3H, s, H-28), 1.10 (3H, s, H-30), 1.23 (3H, s, H-26), 1.39 (3H, s, H-25), 2.10 (3H, s, H-23), 6.35 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-7), 6.40 (1H, s, H-1), 7.08 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-6), 8.75 (1H, s, 3-OH); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 10.6 (C-23), 18.8 (C-27), 22.0 (C-26), 28.6 (C-15), 29.5 (C-21), 30.0 (C-22), 30.6 (C-17), 30.7 (C-19), 31.9 (C-28), 32.9 (C-30), 33.4 (C-11), 35.0 (C-12), 36.6 (C-16), 38.3 (C-25), 39.3 (C-13), 40.4 (C-20), 42.5 (C-9), 44.2 (C-18), 45.0 (C-14), 117.7 (C-4), 118.4 (C-7), 120.5 (C-1), 127.3 (C-3), 133.6 (C-6), 146.9 (C-5), 163.5 (C-10), 168.6 (C-8), 178.4 (C-2), 180.1 (C-29)。以上波谱数据与文献报道的数据基本一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为雷公藤红素。

化合物 **12**: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 142~143 °C。与 β-谷甾醇对照品 TLC 比对, 硫酸-乙醇显色, 两者 R<sub>f</sub> 值一致。鉴定化合物 **12** 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 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 胡娟, 杨武斌, 米本中, 等. 火把花根片对 Lewis 大鼠佐剂性关节炎影响及机制研究 [J]. 中药药理与临床, 2017, 33(5): 82-87.
- [3] 付莉娟, 刘蕊, 刘国梁. 昆明山海棠碱对胃癌 SGC-7901 细胞增殖和侵袭能力的抑制作用及机制 [J]. 沈阳药科大学学报, 2016, 33(8): 652-658.
- [4] 雷晴, 万屏. 昆明山海棠对小鼠迟发型超敏反应的免疫抑制作用 [J]. 山东医药, 2012, 52(47): 26-28.
- [5] 卢珑, 沈丽, 王雪妮, 等. 紫荆皮、紫金皮、昆明山海棠镇痛作用比较研究 [J]. 天津中医药大学学报, 2012, 31(3): 163-165.
- [6] 严昆. 火把花根片对面部激素依赖性皮炎的治疗效果 [J]. 中国社区医师, 2016, 32(18): 94-95.
- [7] 王丽. 火把花根片联合泼尼松治疗系统性红斑狼疮 15 例 [J]. 山东中医杂志, 2009, 28(8): 536-537.
- [8] 周光辉, 钟秋生, 朱有坤, 等. 补肾活血方合火把花根片治疗类风湿性关节炎临床研究 [J]. 新中医, 2008, 40(9): 46-47.
- [9] Seca A M L, Silva A M S, Bazzocchi I L, et al. Diterpene constituents of leaves from *Juniperus brevifolia* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(2): 498-505.
- [10] Ikuta A, Itokawa H. The Triterpenes from *Stauntonia hexaphylla* Callus tissues and their biosynthetic significance [J]. *J Nat Prods*, 2004, 52(3): 623-628.
- [11] Wu Y B, Zheng C J, Qin L P, et al. Antiosteoporotic activity of anthraquinones from *Morinda officinalis* on osteoblasts and osteoclasts [J]. *Molecules*, 2009, 14(1): 573-583.
- [12] Li X J, Liu Z Z, Kim K W, et al. Chemical constituents from leaves of *Pileostegia viburnoides* Hook. f. et Thoms [J]. *Nat Prod Sci*, 2016, 22(3): 154-161.
- [13] Danielsen K, Aksnes D W, Francis G W. NMR study of some anthraquinones from rhubarb [J]. *Mag Res Chem*, 1992, 30(4): 359-360.
- [14] Morota T, Qin W Z, Takagi K, et al. Diterpenoids from *Tripterigium wilfordii* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(3): 865-870.
- [15] Chen K, Shi Q, Fujioka T, et al. Anti-AIDS agents, 4. tripterifordin, a novel anti-HIV principle from *Tripterigium wilfordii*: Isolation and structural elucidation [J]. *J Nat Prods*, 1992, 55(1): 88-92.
- [16] Takaishi Y, Wariishi N, Tateishi H, et al. Phenolic diterpenes from *Tripterigium wilfordii* var. *regelii* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(5): 974-984.
- [17] 谢章巧, 丁林芬, 王德升, 等. 山玉兰叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(21): 5040-5045.
- [18] 王鸿升, 王跃虎, 石亚娜, 等. 朝天罐根化学成分的研究 (英文) [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(4): 414-418.
- [19] 杨雯, 王定勇, 俞文进. 绿独籽藤根皮的化学成分研究 [J]. 亚太传统医药, 2011, 7(6): 34-36.