

海藻羊栖菜全草化学成分研究

王思玉¹, 向俊², 汪玉梅¹, 韦霞¹, 冯婵¹, 范倩¹, 张翠仙^{1*}

1. 广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006

2. 广州中医药大学第二附属医院 药剂科, 广东 广州 510120

摘要: 目的 研究海洋中药羊栖菜 *Sargassum fusiforme* 全草的化学成分。方法 采用硅胶、MCI 和 ODS 及半制备 HPLC 等色谱技术方法进行分离纯化; 采用现代波谱技术 (NMR、MS、ORD 等) 并与文献物理常数对照等方法确定化合物的结构。结果 从羊栖菜全草的 50% 乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部分中分离得到 19 个化合物, 依次为羽扇豆酮 (1)、鲍尔山油柑烯酮 (2)、 β -香树脂酮 (3)、 α -香树脂酮 (4)、黑麦草内酯 (5)、异黑麦草内酯 (6)、(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-5,6-环氧-3-羟基-7-大柱香波龙烯-9-酮 (7)、(R)-去氢催吐萝芙醇 (8)、24-乙基-4,24(28)-胆甾二烯-3-酮 (9)、岩藻甾醇 (10)、29-氢过氧基甾-5,24(28)-二烯-3 β -醇 (11)、24-氢过氧基-24-乙烯基胆甾醇 (12)、马尾藻甾醇 (13)、(24*R*)-豆甾-5,28-二烯-3 β ,24-二醇-7-酮 (14)、二氢槲皮素 (15)、金色酰胺醇乙酸酯 (16)、邻苯二甲酸二丁酯 (17)、单棕榈酸甘油酯 (18)、棕榈酸甲酯 (19)。结论 从羊栖菜全草中分离并确定的化合物结构类型, 涉及三萜及倍半萜类、高度氧化甾醇和生物碱等化合物, 其中化合物 1~4、7、8、14~19 均首次从该种植物中分离得到。

关键词: 羊栖菜; 次生代谢产物; 三萜; 倍半萜; 甾醇; 羽扇豆酮; β -香树脂酮; 二氢槲皮素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)23-5670-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.23.005

Study on chemical constituents from whole herbs of *Sargassum fusiforme*

WANG Si-yu¹, XIANG Jun², WANG Yu-mei¹, WEI Xia¹, FENG Chan¹, FAN Qian¹, ZHANG Cui-xian¹

1. College of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

2. Pharmaceutical Department, Second Affiliated Hospital of Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510120, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of the whole herbs of *Sargassum fusiforme*. **Methods** The chemical constituents from *S. fusiforme* were separated and purified by silica gel, MCI, ODS, Sephadex LH-20 gel column chromatographies, and preparative HPLC. Their structures were identified by analysis of NMR, MS, ORD, etc, and comparing physicochemical properties of compounds with references. **Results** A total of 19 compounds were obtained from the 50% ethanol-H₂O extract of *S. fusiforme*, and their structures were determined as lupenone (1), bauerenone (2), β -amyrenone (3), α -amyrenone (4), loliolide (5), isololiolide (6), (3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-5,6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one (7), (R)-dehydrovomifoliol (8), 24-ethylcholesta-4,24(28)-dien-3-one (9), fucosterol (10), 29-hydroperoxystigmasta-5,24(28)-dien-3 β -ol (11), 24-hydroperoxy-24-vinylcholesterol (12), saringosterol (13), (24*R*)-5,28-stigmastadiene-3 β ,24-diol-7-one (14), dihydroquercetin (15), aurantiamide acetate (16), dibutyl phthalate (17), glycerol monopalmitate (18), and methyl hexadecanoate (19). **Conclusion** The compounds isolated from *S. fusiforme* were mainly identified as triterpenoids, sesquiterpenoids, highly oxidized sterols, alkaloids and so on. Compounds 1—4, 7—8 and 14—19 are isolated from *S. fusiforme* for the first time.

Key words: *Sargassum fusiforme* (Harv.) Setch.; secondary metabolites; triterpenoids; sesquiterpenes; sterols; lupenone; β -amyrenone; dihydroquercetin

收稿日期: 2019-08-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81741160); 广东省科技计划 (2017A020217008); 广东省科技计划 (2015A020216017); 广州中医药大学“薪火计划”重点项目 (XH20170110); 海南大学南海海洋资源利用国家重点实验室开放课题 (2016003); 广东省自然科学基金项目 (2014A030313411)

作者简介: 王思玉 (1996—), 女, 中药学硕士研究生, 研究方向为中药药效物质基础研究。E-mail: 1805325903@qq.com

*通信作者 张翠仙 (1975—), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向为天然药物化学。E-mail: zhangcuixian@gzucm.edu.cn

海藻是一味重要的海洋中药,始载于《神农本草经》,列为中品^[1]。历代本草中关于海藻药性的记载大同小异,均记载海藻药性为苦、咸、寒;其功效以化痰软坚、消癭散结、利水消肿为主^[2]。现代临床常用于治疗单纯性甲状腺肿、乳腺增生、淋巴结核、肿瘤等疾病,与传统功效是相通的^[3]。自《中国药典》1963年版起,将羊栖菜 *Sargassum fusiforme* (Harv.) Setch. 和海蒿子 *S. pallidum* (Turn.) C. Ag. 2种同为主流品种收入正品海藻药材,其中羊栖菜为历史习用品种,且临床运用更为广泛。目前对于羊栖菜的化学成分研究主要集中于多糖,其小分子化学成分的研究报道相对较少,为进一步探究海洋中药海藻临床上应用的依据,研究羊栖菜的化学成分,本实验对羊栖菜全草的50%乙醇-水提取物进行系统的化学成分研究,分离得到19个化合物,分别鉴定为羽扇豆酮(lupenone, **1**)、鲍尔山油柑烯酮(baurenone, **2**)、 β -香树脂酮(β -amyrenone, **3**)、 α -香树脂酮(α -amyrenone, **4**)、黑麦草内酯(lololide, **5**)、异黑麦草内酯(isolololide, **6**)、(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-5,6-环氧-3-羟基-7-大柱香波龙烯-9-酮[(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-5,6-epoxy-3-hydroxy-7-megastigmen-9-one, **7**]、(*R*)-去氢催吐萝芙醇[(*R*)-dehydrovomifoliol, **8**]、24-乙基-4,24(28)-胆甾二烯-3-酮[24-ethylcholesta-4,24(28)-dien-3-one, **9**]、岩藻甾醇(fucosterol, **10**)、29-氢过氧基豆甾-5,24(28)-二烯-3 β -醇[29-hydroperoxystigmasta-5,24(28)-dien-3 β -ol, **11**]、24-氢过氧基-24-乙烯基胆甾醇(24-hydroperoxy-24-vinylcholesterol, **12**)、马尾藻甾醇(saringosterol, **13**)、(24*R*)-豆甾-5,28-二烯-3 β ,24-二醇-7-酮[(24*R*)-5,28-stigmastadiene-3 β ,24-diol-7-one, **14**]、二氢槲皮素(dihydroquercetin, **15**)、金色酰胺醇乙酸酯(aurantiamide acetate, **16**)、邻苯二甲酸丁酯(dibutylphthalate, **17**)、单棕榈酸甘油酯(glyceroylmonopalmitate, **18**)和棕榈酸甲酯(methylhexadecanoate, **19**)。化合物**1**~**4**、**7**、**8**、**14**~**19**为从该种植物中首次分离得到。

1 仪器与材料

400 MHz NMR (美国 Bureck 公司); LC-IT-TOF-MS (美国 AB 公司 AB5600+QTOF); 液相色谱-质谱联用仪 (美国 Thermo 公司 LCQ DECA XP 型); 超高效液相色谱仪 (岛津 LC-30AD); 高效液相仪 (美国安捷仑公司 HPCL-1260; 日本岛津公司 LC-20A)、柱色谱硅胶

(200~300 目)、薄层色谱硅胶 (GF₂₅₄), 青岛海洋化工厂分厂; Sephadex (Sephadex LH-20, 美国 GE 公司); ODS (ODS-A-HG, 日本 YMC 公司); MCI (CHP20/P120, 日本三菱公司); 分析纯试剂 (天津市大茂化学试剂厂) 色谱纯试剂 (北京迈瑞达科技有限公司); 旋光仪 (MCP 200, 德国安东帕公司)。

羊栖菜购于安徽亳州仙成药业有限公司,由广州中医药大学黄海波副教授鉴定为羊栖菜 *Sargassum fusiforme* (Harv.) Setch. 的全株。

2 提取与分离

取羊栖菜全株 (30 kg) 加 50%乙醇-水 (10 倍量/次、4 h/次、共 3 次) 回流提取,滤过,滤液减压回收得到深褐色浸膏 (4 kg)。浸膏加水分散 (12 L), 分别用等体积醋酸乙酯、正丁醇萃取 (各 4 次), 萃取液减压浓缩至干, 得到醋酸乙酯部位 (242 g) 和正丁醇部位 (215 g)。取醋酸乙酯部位 (194 g), 经硅胶柱色谱 (200~300 目硅胶 840 g, 10 cm×50 cm), 以石油醚-醋酸乙酯 (1:0→0:1) 和醋酸乙酯-甲醇 (9:1→0:1) 梯度洗脱, TLC 追踪合并得到 Fr. 1~9。

Fr. 1 (32.9 g) 经硅胶柱色谱 (200~300 目硅胶 600 g, 10 cm×50 cm), 石油醚-醋酸乙酯 (9:1→0:1) 梯度洗脱得到 11 个流分 Fr. 1-1~Fr. 1-11。Fr. 1-2 (0.3 g) 经 HPLC 半制备色谱 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μ m, 94%甲醇) 得到化合物 **19** (t_R =30.4 min, 78.6 mg); Fr. 1-3 (0.18 g) 经 HPLC 半制备色谱 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μ m, 100%乙腈) 和 HPLC 半制备色谱 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μ m, 100%甲醇) 分别得到化合物 **1** (t_R =68.5 min, 12.7 mg)、**2** (t_R =58.6 min, 3.5 mg)、**3** (t_R =68.9 min, 3.3 mg)、**4** (t_R =77.3 min, 2.2 mg)。Fr. 1-7 (5.8 g) 经 HPLC 半制备色谱 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μ m, 100%甲醇) 得到化合物 **9** (t_R =46.4 min, 15.2 mg) 和 **10** (t_R =50.1 min, 26.8 mg)。Fr. 1-10 (3.0 g) 经 HPLC 半制备色谱 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μ m, 100%甲醇) 得到化合物 **11** (t_R =52.4 min, 8.8 mg)、**12** (t_R =22.2 min, 37.9 mg)、**13** (t_R =27.0 min, 7.5 mg)。

Fr. 4 (4.8 g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (Sephadex LH-20, 700 g, 2.5 cm×1.8 m), 氯仿-甲醇 (3:7) 等度洗脱得到 5 个流分 Fr. 4-1~4-5。Fr. 4-2 (2.0 g) 经 MCI 柱色谱 (MCI, 405 g, 5.0 cm×

65 cm), 甲醇-水(1:4→1:0)梯度洗脱得到5个流分Fr. 4-2-1~4-2-5。Fr. 4-2-3(240 mg)经硅胶柱色谱(200~300目硅胶6 g, 1.0 cm×45 cm), 石油醚-醋酸乙酯(3:1→0:1)梯度洗脱得到6个流分Fr. 4-2-3-1~4-2-3-6。Fr. 4-2-3-2(40.1 mg)经HPLC半制备色谱(Kromasil 100-5-C₁₈, 250 mm×10 mm, 5 μm, 40%甲醇)得到化合物**7**(*t_R*=42.3 min, 5.4 mg)和**8**(*t_R*=29.8 min, 2.2 mg)。Fr. 4-2-4(1.74 g)经ODS柱色谱(ODS 70 g, 50 cm×2.5 cm), 甲醇-水(2:3→1:0)梯度洗脱得到9个流分Fr. 4-2-4-1~4-2-4-9。Fr. 4-2-4-6(600 mg)经HPLC半制备色谱(Kromasil 100-5-C₁₈, 250 mm×10 mm, 5 μm, 88%甲醇)得到化合物**14**(*t_R*=20.2 min, 2.4 mg)和**18**(*t_R*=10.2 min, 6.4 mg)。Fr. 4-2-4-4(330 mg)经硅胶柱色谱(200~300目硅胶6 g, 1.0 cm×45 cm), 石油醚-醋酸乙酯(10:1→0:1)梯度洗脱得到10个流分Fr. 4-2-4-4-1~4-2-4-4-10。Fr. 4-2-4-4-1(16.6 mg)经HPLC半制备色谱(Kromasil 100-5-C₁₈, 250 mm×10 mm, 5 μm, 89%甲醇)得到化合物**17**(*t_R*=15.3 min, 13.3 mg)。Fr. 4-2-4-4-4(22.5 mg)经甲醇重结晶得到化合物**16**(*t_R*=11.2 min, 12 mg)。Fr. 4-4(0.6 g)经HPLC半制备色谱(Kromasil 100-5-C₁₈, 250 mm×10 mm, 5 μm, 40%甲醇)得到化合物**5**(*t_R*=55.2 min, 40.3 mg)和**6**(*t_R*=39.7 min, 3.8 mg)。

Fr. 6(6.0 g)经Sephadex LH-20柱色谱(Sephadex LH-20 638 g, 1.2 m×3 cm), 氯仿-甲醇(3:7)等度洗脱得到4个流分Fr. 6-1~6-4。Fr. 6-4(0.15 g)经HPLC半制备色谱(Kromasil 100-5-C₁₈, 250 mm×10 mm, 5 μm, 40%甲醇)得到化合物**15**(*t_R*=24.1 min, 20.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 无色针晶(氯仿), ESI-MS *m/z*: 463.333 7 [M+K]⁺; [α]_D²³ +52° (*c* 0.05, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.79 (3H, s, H-28), 0.93 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-27), 1.02 (3H, s, H-23), 1.07 (3H, s, H-26), 1.07 (3H, s, H-24), 1.68 (3H, s, H-30), 4.69 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-29), 4.5 7 (1H, d, *J* = 0.8 Hz, H-29); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 218.1 (C-3), 150.7 (C-20), 109.2 (C-29), 54.7 (C-5), 49.6 (C-9), 48.1 (C-18), 47.8 (C-19), 47.2 (C-4), 42.8 (C-17), 42.7 (C-14), 40.6 (C-8), 39.4 (C-22), 39.8 (C-1), 38.0 (C-13), 36.7 (C-10), 35.3

(C-16), 34.0 (C-7), 33.4 (C-2), 29.6 (C-21), 27.2 (C-15), 26.4 (C-23), 25.0 (C-12), 21.3 (C-11), 20.9 (C-24), 19.5 (C-6), 19.1 (C-30), 17.8 (C-28), 15.8 (C-25), 15.6 (C-26), 14.3 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[4-5], 故鉴定化合物**1**为羽扇豆酮。

化合物**2**: 白色针晶(氯仿), ESI-MS *m/z*: 463.333 7 [M+K]⁺, [α]_D²⁵ -10.67° (*c* 0.2, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.90 (3H, d, *J* = 5.6 Hz, H-30), 1.06 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-29), 1.04 (3H, s, H-28), 0.91 (3H, s, H-27), 1.0 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-25), 1.11 (3H, s, H-24), 1.03 (3H, s, H-23), 2.24 (1H, dt, *J* = 14.0, 3.2 Hz, H-2b), 2.75 (1H, td, *J* = 14.4, 5.6 Hz, H-2a), 5.46 (1H, m, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 217.0 (C-3), 145.4 (C-8), 116.4 (C-7), 54.9 (C-18), 52.1 (C-5), 47.8 (C-9), 47.8 (C-4), 41.4 (C-14), 38.3 (C-1), 38.0 (C-28), 37.7 (C-13), 37.6 (C-16), 35.3 (C-19), 35.2 (C-10), 34.9 (C-2), 32.3 (C-12), 32.0 (C-20), 32.0 (C-22), 31.5 (C-17), 29.2 (C-21), 28.9 (C-15), 25.6 (C-29), 24.5 (C-6), 24.4 (C-23), 23.8 (C-26), 22.7 (C-27), 22.5 (C-30), 21.5 (C-24), 17.0 (C-11), 12.6 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[6-7], 故鉴定化合物**2**为鲍尔山油柑烯酮。

化合物**3**: 白色片状结晶(氯仿), EI-MS *m/z*: 424, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.20 (1H, m, H-12), 2.55 (1H, m, H-2α), 2.37 (1H, m, H-2β), 1.14 (3H, s, H-27), 1.09 (3H, s, H-23), 1.07 (3H, s, H-25), 1.05 (3H, s, H-24), 1.02 (3H, s, H-26), 0.87 (6H, s, H-29, 30), 0.84 (3H, s, H-28); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 217.9 (C-3), 145.2 (C-13), 121.4 (C-12), 55.2 (C-5), 47.4 (C-4), 47.2 (C-18), 46.8 (C-9), 46.7 (C-19), 41.8 (C-14), 39.7 (C-8), 39.2 (C-1), 37.0 (C-22), 36.6 (C-10), 34.6 (C-21), 34.1 (C-2), 33.2 (C-29), 32.4 (C-17), 32.1 (C-7), 31.0 (C-20), 28.3 (C-28), 26.8 (C-16), 26.4 (C-23), 26.0 (C-15), 25.8 (C-27), 23.6 (C-30), 23.5 (C-11), 21.4 (C-24), 19.6 (C-6), 16.6 (C-26), 15.1 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物**3**为β-香树脂酮。

化合物**4**: 无色针状结晶(氯仿), ESI-MS *m/z*: 447.359 7 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.15 (1H, t, *J* = 3.2 Hz, H-12), 1.09 (3H, s, H-23), 1.09 (3H, s, H-27), 1.08 (3H, s, H-25), 1.05 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-24), 0.91 (3H, s, H-30), 0.81 (3H, s,

H-28), 0.79 (3H, brs, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 217.9 (C-3), 139.6 (C-13), 124.1 (C-12), 59.0 (C-18), 55.1 (C-5), 47.3 (C-4), 46.8 (C-9), 42.1 (C-14), 41.4 (C-22), 39.9 (C-8), 39.6 (C-20), 39.5 (C-19), 39.4 (C-1), 36.5 (C-10), 34.1 (C-2), 33.7 (C-17), 32.4 (C-7), 31.1 (C-21), 29.6 (C-15), 28.7 (C-28), 28.0 (C-16), 26.5 (C-23), 23.4 (C-11), 23.1 (C-27), 21.4 (C-24), 21.3 (C-30), 19.6 (C-6), 17.4 (C-29), 16.7 (C-26), 15.4 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为 α -香树脂酮。

化合物 **5**: 无色针晶 (氯仿), ESI-MS m/z : 197.117 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -84^\circ$ (c 0.1, CHCl_3)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.65 (1H, s, H-7), 2.45 (1H, dt, $J=14.0, 2.8$ Hz, H-4a), 1.99 (1H, dt, $J=14.4, 2.4$ Hz, H-2a), 1.75 (3H, s, H-11), 1.71 (1H, dd, $J=14.4, 3.2$ Hz, H-4b), 1.47 (1H, dd, $J=14.4, 3.2$ Hz, H-2b), 1.44 (3H, s, H-10), 1.23 (3H, s, H-9); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 183.2 (C-6), 172.5 (C-8), 112.8 (C-7), 87.3 (C-5), 66.7 (C-3), 47.3 (C-2), 45.7 (C-4), 36.2 (C-1), 30.8 (C-9), 27.1 (C-11), 26.6 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[10-11], 故鉴定化合物 **5** 为黑麦草内酯。

化合物 **6**: 淡黄色油状物, ESI-MS m/z : 197.117 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +47^\circ$ (c 0.1, CHCl_3)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.71 (1H, s, H-7), 4.12 (1H, tt, $J=11.2, 3.6$ Hz, H-3), 2.53 (1H, ddd, $J=11.6, 3.6, 2.8$ Hz, H-4a), 2.03 (1H, ddd, $J=12.8, 4.0, 2.4$ Hz, H-2a), 1.50 (1H, m, H-4b), 1.32 (1H, m, H-2b), 1.58 (3H, s, H-11), 1.31 (3H, s, H-10), 1.26 (3H, s, H-9); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 181.0 (C-8), 171.8 (C-6), 113.5 (C-7), 86.7 (C-5), 65.3 (C-3), 50.0 (C-2), 48.1 (C-4), 35.3 (C-1), 30.1 (C-11), 25.8 (C-10), 25.3 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[12-13], 故鉴定化合物 **6** 为异黑麦草内酯。

化合物 **7**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 247.130 5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -77^\circ$ (c 0.1, CHCl_3)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.02 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7), 6.28 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8), 3.90 (1H, m, H-3), 2.38 (1H, ddd, $J=15.2, 4.8, 1.2$ Hz, H-4), 1.66 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-4), 1.63 (1H, dd, $J=12.0, 3.2$ Hz, H-2), 1.27 (1H, dd, $J=12.0, 10.0$ Hz, H-2), 2.28 (3H, s, H-10), 1.18 (3H, s, H-11), 0.97 (3H, s, H-12), 1.18 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.8

(C-9), 142.7 (C-7), 132.8 (C-8), 69.7 (C-6), 67.5 (C-5), 64.2 (C-3), 46.8 (C-4), 40.7 (C-2), 35.3 (C-1), 29.6 (C-11), 28.5 (C-10), 25.1 (C-12), 20.1 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为 (3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-5,6-环氧-3-羟基-7-大柱香波龙烯-9-酮。

化合物 **8**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 223.132 6 $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -367.04^\circ$ (c 0.03, MeOH)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.83 (1H, d, $J=14.8$ Hz, H-7), 6.46 (1H, d, $J=16.8$ Hz, H-8), 5.96 (1H, s, H-4), 2.50 (1H, d, $J=18.0$ Hz, H-2a), 2.33 (1H, d, $J=18.0$ Hz, H-2b), 2.31 (3H, s, H-10), 1.88 (3H, s, H-13), 1.10 (3H, s, H-11), 1.02 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.7 (C-3), 197.2 (C-9), 160.6 (C-5), 145.1 (C-7), 130.5 (C-8), 128.0 (C-4), 79.5 (C-6), 49.8 (C-2), 41.7 (C-1), 28.7 (C-10), 24.6 (C-11), 23.1 (C-12), 18.9 (C-13)。以上数据与文献报道的基本一致^[15-16], 故鉴定化合物 **8** 为 (*R*)-去氢催吐萝芙醇。

化合物 **9**: 白色粉末, EI-MS m/z : 410, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} +86^\circ$ (c 0.05, CHCl_3)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.70 (1H, s, H-4), 0.69 (3H, s, H-18), 1.15 (3H, s, H-19), 0.96 (3H, d, H-21), 2.17 (1H, m, H-25), 0.95 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-27), 5.17 (1H, m, H-28), 1.54 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.0 (C-3), 172.0 (C-5), 147.1 (C-24), 124.0 (C-4), 115.8 (C-28), 56.1 (C-14), 56.0 (C-17), 54.0 (C-9), 42.6 (C-13), 39.8 (C-12), 38.8 (C-10), 36.6 (C-20), 35.9 (C-1), 35.8 (C-8), 35.3 (C-22), 35.0 (C-25), 34.2 (C-2), 33.2 (C-6), 32.2 (C-7), 28.4 (C-16), 25.9 (C-23), 24.4 (C-15), 22.4 (C-27), 22.3 (C-26), 21.2 (C-11), 18.9 (C-21), 17.6 (C-19), 13.4 (C-29), 12.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为 24-乙基-4,24(28)-胆甾二烯-3-酮。

化合物 **10**: 白色粉末, EI-MS m/z : 412, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -30.19^\circ$ (c 0.05, CHCl_3)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.32 (1H, brd, $J=3.6$ Hz, H-6), 5.16 (1H, q, $J=6.8$ Hz, H-28), 3.50 (1H, m, H-3), 1.54 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-29), 0.98 (3H, s, H-19), 0.96 (3H, s, H-21), 0.96 (3H, s, H-27), 0.94 (3H, s, H-26), 0.66 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 147.2 (C-24), 141.0 (C-5), 122.0 (C-6), 115.8 (C-28), 72.0 (C-3), 57.0

(C-14), 56.0 (C-17), 50.3 (C-9), 42.6 (C-13), 42.5 (C-4), 40.0 (C-12), 37.5 (C-1), 36.7 (C-10), 36.6 (C-20), 35.4 (C-22), 35.0 (C-25), 32.1 (C-7), 32.1 (C-8), 31.8 (C-2), 28.5 (C-16), 25.9 (C-23), 24.5 (C-15), 22.4 (C-26), 22.3 (C-27), 21.3 (C-11), 19.6 (C-19), 19.0 (C-21), 13.4 (C-29), 12.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为岩藻甾醇。

化合物 **11**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 445.367 2 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.54 (2H, d, $J = 6.9$ Hz, H-29), 5.34 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6), 5.31 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-28), 1.03 (6H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26, 27), 1.00 (3H, s, H-19), 0.98 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.68 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 155.4 (C-24), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 115.1 (C-28), 73.7 (C-29), 72.0 (C-3), 56.9 (C-14), 55.8 (C-17), 50.3 (C-9), 42.6 (C-13), 42.5 (C-4), 39.9 (C-12), 37.5 (C-1), 36.7 (C-10), 36.6 (C-20), 36.4 (C-22), 34.9 (C-25), 32.1 (C-8), 32.1 (C-2), 31.8 (C-7), 28.5 (C-16), 26.7 (C-23), 24.5 (C-15), 22.3 (C-27), 22.2 (C-26), 21.3 (C-11), 19.6 (C-19), 18.9 (C-21), 12.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[19-20], 故鉴定化合物 **11** 为 29-氢过氧基豆甾-5,24(28)-二烯-3 β -醇。

化合物 **12**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 445.367 2 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.74 (1H, dd, $J = 18.0$ Hz, 11.6 Hz, H-28), 5.35 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6), 5.27 (1H, dd, $J = 11.6$, 1.6 Hz, H-29), 5.15 (1H, dd, $J = 18.0$, 1.6 Hz, H-29), 3.52 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, s, H-19), 0.96 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.88 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.85 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.68 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 141.0 (C-5), 137.4 (C-28), 121.9 (C-6), 116.6 (C-29), 89.4 (C-24), 72.0 (C-3), 57.0 (C-14), 56.1 (C-17), 50.3 (C-9), 42.6 (C-13), 42.5 (C-4), 40.0 (C-12), 37.5 (C-1), 36.7 (C-10), 36.5 (C-20), 32.1 (C-2), 32.1 (C-25), 32.1 (C-8), 31.9 (C-7), 28.7 (C-22), 28.6 (C-23), 28.5 (C-16), 24.5 (C-15), 21.3 (C-11), 19.6 (C-19), 19.1 (C-11), 17.9 (C-27), 16.9 (C-26), 12.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[20-21], 故鉴定化合物 **12** 为 24-氢过氧基-24-乙烯基胆甾醇。

化合物 **13**: 无色针晶 (氯仿), ESI-MS m/z :

429.372 7 $[M+H]^+$, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.80 (1H, ddd, $J = 16.4$, 10.8, 5.6 Hz, H-28), 5.34 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6), 5.18 (1H, dd, $J = 17.6$, 1.6 Hz, H-29), 5.13 (1H, dd, $J = 10.8$, 1.6 Hz, H-29), 3.52 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 5.2$ Hz, H-21), 0.89 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.87 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.67 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 142.7 (C-18), 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 113.1 (C-29), 77.9 (C-24), 72.0 (C-3), 56.9 (C-14), 56.0 (C-17), 50.3 (C-9), 42.5 (C-13), 42.5 (C-4), 40.0 (C-12), 37.5 (C-1), 36.8 (C-10), 36.3 (C-25), 36.1 (C-20), 34.8 (C-23), 32.1 (C-7), 32.1 (C-8), 31.9 (C-7), 29.3 (C-22), 29.3 (C-16), 24.5 (C-15), 21.3 (C-11), 19.6 (C-19), 19.0 (C-21), 17.8 (C-27), 16.7 (C-26), 12.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **13** 为马尾藻甾醇。

化合物 **14**: 白色无定形固体, ESI-MS m/z : 443.352 0 $[M+H]^+$, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.79 (1H, dd, $J = 17.2$, 10.8 Hz, H-28), 5.57 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 5.12 (1H, dd, $J = 10.8$, 1.2 Hz, H-29), 5.17 (1H, dd, $J = 17.6$, 1.6 Hz, H-29), 3.66 (1H, m, H-3), 1.17 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.86 (3H, d, $J = 8.0$ Hz, H-27), 0.84 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-26), 0.65 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 202.5 (C-7), 165.3 (C-5), 142.6 (C-28), 126.3 (C-6), 113.2 (C-29), 77.9 (C-24), 70.7 (C-3), 54.7 (C-17), 50.1 (C-14), 50.1 (C-9), 45.6 (C-8), 43.3 (C-13), 42.0 (C-4), 38.9 (C-12), 38.5 (C-10), 36.5 (C-1), 36.3 (C-20), 36.0 (C-25), 35.1 (C-23), 31.4 (C-2), 29.3 (C-16), 28.7 (C-22), 26.5 (C-15), 21.4 (C-11), 19.2 (C-21), 17.8 (C-27), 17.5 (C-19), 16.7 (C-26), 12.2 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **14** 为 (24R)-豆甾-5,28-二烯-3 β ,24-二醇-7-酮。

化合物 **15**: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 305.065 6 $[M+H]^+$, 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.91 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.79 (1H, dd, $J = 8.0$, 1.6 Hz, H-6'), 6.75 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 5.86 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.83 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 4.84 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 4.45 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 198.6 (C-4), 168.9 (C-7), 165.4 (C-5), 164.6 (C-9), 147.3 (C-4'), 146.4 (C-3'), 130.0 (C-1'), 121.0 (C-6'), 116.2 (C-2'),

116.0 (C-5'), 101.9 (C-10), 97.4 (C-6), 96.4 (C-8), 85.2 (C-2), 73.8 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **15** 为二氢槲皮素。

化合物 **16**: 无色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 445.211 6 $[M+H]^+$, 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.67 (2H, dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, H-2', 6'), 7.49 (1H, t, $J = 3.2$ Hz, H-4'), 7.40 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-3', 5'), 7.22 (3H, d, $J = 4.4$ Hz, H-4''), 7.14 (2H, d, $J = 3.2$ Hz, H-2'', 6''), 3.93 (1H, dd, $J = 11.2, 4.0$ Hz, H-3a), 3.86 (1H, dd, $J = 11.2, 6.0$ Hz, H-3b), 3.08 (1H, dd, $J = 14.0, 6.8$ Hz, H-10a), 2.95 (1H, dd, $J = 13.6, 8.4$ Hz, H-10b), 2.78 (2H, ddd, $J = 13.6, 8.0, 6.8$ Hz, H-11), 1.96 (3H, s, H-1); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 173.5 (C-2), 172.7 (C-6), 170.1 (C-9), 139.0 (C-1''), 138.6 (C-1'''), 135.4 (C-1'), 133.0 (C-4'), 130.5 (C-3'', 5''), 130.4 (C-3''', 5'''), 129.7 (C-4''), 129.6 (C-2'', 6'', 2', 6'), 128.6 (C-2''', 6'''), 128.0 (C-3', 5'), 127.7 (C-4'''), 66.3 (C-3), 56.8 (C-5), 51.3 (C-4), 39.1 (C-10), 38.2 (C-11), 20.9 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **16** 为金色酰胺醇乙酸酯。

化合物 **17**: 无色油状物, ESI-MS m/z : 279.159 1 $[M+H]^+$, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.71 (2H, dd, $J = 5.6, 3.2$ Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, $J = 5.2, 3.2$ Hz, H-4, 5), 4.30 (4H, t, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 1.71 (4H, m, H-2'), 1.42 (4H, m, H-3'), 0.95 (6H, t, $J = 7.2$ Hz, H-4'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.7 (COO-), 132.5 (C-1, 2), 131.1 (C-4, 5), 128.9 (C-3, 6), 65.7 (C-1'), 30.6 (C-2'), 19.3 (C-3'), 13.9 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **17** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **18**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 331.284 3 $[M+H]^+$, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.18 (1H, dd, $J = 11.6, 4.4$ Hz, H-1a), 4.12 (1H, dd, $J = 11.6, 6.0$ Hz, H-3a), 3.67 (1H, dd, $J = 11.2, 4.0$ Hz, H-1b), 3.57 (1H, dd, $J = 11.2, 4.8$ Hz, H-3b), 3.90 (1H, m, H-2), 2.32 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2'), 0.86 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-16'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.6 (C-1'), 70.4 (C-2), 65.3 (C-1), 63.5 (C-3), 34.4 (C-2'), 32.1 (C-3'), 29.9 (C-5'), 29.9 (C-6'), 29.9 (C-7'), 29.8 (C-8'), 29.7 (C-9'), 29.6 (C-10'), 29.5 (C-11'), 29.3 (C-12'), 29.3 (C-13'), 25.1 (C-14'), 22.9 (C-15'), 14.4 (C-16')。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定

化合物 **18** 为单棕榈酸甘油。

化合物 **19**: 白色油脂, ESI-MS m/z : 293.245 1 $[M+Na]^+$, 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.62 (3H, s, H-1'), 2.26 (2H, t, $J = 6.8$ Hz, H-2), 1.57 (2H, q, $J = 6.8$ Hz, H-3), 1.22 (24 H, hrs, H-4~15), 0.84 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-16); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.4 (C-1), 51.5 (C-1'), 34.2 (C-2), 32.1 (C-14), 29.8 (C-8~12), 29.7 (C-7), 29.6 (C-6), 29.5 (C-13), 29.4 (C-5), 29.3 (C-4), 25.1 (C-3), 22.8 (C-15), 14.2 (C-16)。以上数据与文献报道基本一致^[28-29], 故鉴定化合物 **19** 为棕榈酸甲酯。

参考文献

- [1] 顾观光. 神农本草经 [M]. 北京: 学苑出版社, 2007.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [3] 曹 琰, 段金彪, 范欣生, 等. 海藻药性与应用特点解析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(23): 233-238.
- [4] Kim J S, Han S J, Byun J H, *et al.* Minor constituents from the roots of *Sophora flavescens* [J]. *Nat Prod Sci*, 2001, 7(1): 5-8.
- [5] Puapairoj P, Naengchomnong W, Kijjoa A, *et al.* Cytotoxic activity of lupane-type triterpenes from *Glochidion sphaerogynum* and *Glochidion eriocarpum* two of which induce apoptosis [J]. *Planta Med*, 2005, 71(3): 208-213.
- [6] Carlos M, Cerda G R, Hector H, *et al.* ^{13}C -NMR assignments of *D*: *C*-friedours-7-ene derivatives. Evidence of an abnormal methyl group chemical shift [J]. *Magn Reson Chem*, 2015, 34(10): 777-781.
- [7] Paivacampello J D, Marsaioli A J. Terebenthifolic acid and baurenone: New triterpenoid ketones from *Schinus terebenthifolius* [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14(10): 2300-2302.
- [8] 戴 忠, 王钢力, 王 峰, 等. 思茅蛇菰的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2005, 36(6): 830-831.
- [9] 吴相雷, 熊筱娟, 吴志军, 等. 云南兔儿风的五环三萜类化学成分研究 [J]. 广西植物, 2015, 35(1): 109-114.
- [10] Chen B N, Yang G E, Li J K, *et al.* Cytotoxic constituents from *Viscum coloratum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(4): 547-549.
- [11] Hiraga Y, Taino K, Kurokawa M, *et al.* (-)-Loliolide and other germination inhibitory active constituents in *Equisetum arvense* [J]. *Nat Prod Lett*, 1997, 10(3): 181-186.
- [12] 黄居敏, 邓华勇, 蔡 英, 等. 白僵蚕化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(16): 2377-2380.
- [13] Peng Y, Huang R M, Lin X P, *et al.* Norisoprenoids from

- the brown alga *Sargassum, naozhouense* Tseng et Lu [J]. *Molecules*, 2018, 23(2): E348.
- [14] Chen W H, Ma X M, Wu Q X, *et al.* Chemical-constituent diversity of *Tridax procumbens* [J]. *Can J Chem*, 2008, 86(9): 892-898.
- [15] Kisiel W, Michalska K, Szneler E. Norisoprenoids from aerial parts of *Cichorium pumilum* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2004, 32(3): 343-346.
- [16] Serra S, Barakat A, Fuganti C. Chemoenzymatic resolution of *cis*- and *trans*-3,6-dihydroxy- α -ionone. Synthesis of the enantiomeric forms of dehydrovomifoliol and 8,9-dehydrotheaspirone [J]. *Tetrahedron Asymm*, 2007, 18(21): 2573-2580.
- [17] Sheu J H, Wang G H, Sung P J, *et al.* New cytotoxic oxygenated fucosterols from the brown alga *Turbinaria conoides* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(2): 224-227.
- [18] Lee S, Lee Y S, Jung S H, *et al.* Determination of fucosterol in the marine algae *Pelvetia siliquosa* by gas chromatography [J]. *Nat Prod Sci*, 2004, 10(1): 29-31.
- [19] Sheu J H, Wang G H, Sung P J, *et al.* Cytotoxic sterols from the formosan brown alga *Turbinaria ornata* [J]. *Planta Med*, 1997, 63(6): 571-572.
- [20] 王 威, 李红岩, 王艳艳, 等. 褐藻羊栖菜化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2008, 39(5): 657-661.
- [21] Sheu J H, Sung P J. Isolation of 24-hydroperoxy-24-vinylcholesterol and fucosterol from the brown alga *Turbinaria conoides* [J]. *J Chin Chem Soc*, 1991, 38(5): 501-503.
- [22] 汤海峰, 易杨华, 姚新生, 等. 叶托马尾藻中的生物活性甾体成分 [J]. *中国药学杂志*, 2002, 37(4): 262-265.
- [23] Guo L L, Guo W J, Wang G B, *et al.* Sterols from the green alga *Ulva australis* [J]. *Mar Drugs*, 2017, 15(10): 299.
- [24] Jin H Z, Chen G, Li X F, *et al.* Flavonoids from *Rhododendron decorum* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 48(12): 85-86.
- [25] Mei Q X, Chen X L, Xia X, *et al.* Isolation and chemotaxonomic significance of chemical constituents from *Rubus parvifolius* [J]. *Chin Herb Med*, 2016, 8(1): 75-79.
- [26] Li J T, Yin B L, Liu Y, *et al.* Mono-aromatic constituents of *Dendrobium longicornu* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(2): 234-236.
- [27] Zhang D S, Chen W H, Chen G Y, *et al.* Chemical constituents from the stems of *Saprosma merrillii* Lo [J]. *Chin Pharm J*, 2013, 48(12): 964-967.
- [28] Seki K, Tomihari T, Haga K, *et al.* Iristectorenes A and C-G, monocyclic triterpene esters from *Iris tectorum* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(2): 425-431.
- [29] He F, Wang M, Gao M, *et al.* Chemical composition and biological activities of *Gerbera anandria* [J]. *Molecules*, 2014, 19(4): 4046-4057.