

福建野鸦椿化学成分的研究

满兴战¹, 周 峰^{1#}, 谭 洋¹, 郭金铭¹, 李 玲^{1*}, 裴 刚^{1,2*}

1. 湖南中医药大学药学院, 湖南 长沙 410208

2. 湖南省中药饮片标准化及功能工程技术研究中心, 湖南 长沙 410208

摘要: 目的 研究福建野鸦椿 *Euscaphis fukienensis* 果的化学成分。方法 通过硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱及制备液相等方法进行分离及纯化, 并通过核磁共振技术进行结构鉴定。结果 从福建野鸦椿果中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为白桦脂酸(1)、丁烯酮(2)、β-谷甾醇(3)、齐墩果酸(4)、坡膜酸(5)、β-香树脂醇(6)、没食子酸(7)、3,3'-二甲氧基鞣花酸(8)、槲皮素(9)、山柰酚(10)、异鼠李素(11)、2-表委陵菜酸(12)、3,3',4'-三甲氧基鞣花酸(13)、1-氧泰国树脂酸(14)、2-氧代坡膜酸(15)、木鳖子酸(16)、熊果酸(17)、异鼠李素-3-O-芸香糖苷(18)。结论 化合物 6、11~15、18 为首次从福建野鸦椿中分离得到, 其中化合物 13~15 为首次从野鸦椿属植物中分离得到。

关键词: 福建野鸦椿; 齐墩果酸; 槲皮素; 熊果酸; 3,3',4'-三甲氧基鞣花酸; 1-氧泰国树脂酸; 2-氧代坡膜酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)24-5924-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.24.003

Chemical constituents from *Euscaphis fukienensis*

MAN Xing-zhan¹, ZHOU Feng¹, TAN Yang¹, GUO Jin-ming¹, LI Ling¹, PEI Gang^{1,2}

1. School of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China

2. Hunan Traditional Chinese Medicine Piece Standardization and Function Technology Research Center, Changsha 410208, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the fruit of *Euscaphis fukienensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography and liquid phase preparation, and the structure were elucidated on the basis of nuclear magnetic technique. **Results** Eighteen compounds were obtained from the fruit of *E. fukienensis*, which were named as betulinic acid (1), tetraketide (2), β-sitosterol (3), oleanolic acid (4), pomolic acid (5), β-amyryl (6), gallic acid (7), 3,3'-dimethoxy ellagic acid (8), quercetin (9), kaempferol (10), isorhamnetin (11), 2-epitormentin (12), 3,3',4'-trimethoxy ellagic acid (13), 1-oxosialaresinolic acid (14), 2-oxopomolic acid (15), momordic acid (16), ursolic acid (17), isorhamnetin-3-O-rutinoside (18). **Conclusion** Compounds 6, 11—15 and 18 are isolated from *E. fukienensis* for the first time, and compounds 13—15 are isolated from the genus *Euscaphis* for the first time.

Key words: *Euscaphis fukienensis* Hsu.; oleanolic acid; quercetin; ursolic acid; 3,3',4'-trimethoxy ellagic acid; 1-oxosialaresinolic acid; 2-oxopomolic acid

福建野鸦椿 *Euscaphis fukienensis* Hsu., 又名鸡眼睛、酒药花, 为省沽油科 (Staphyleaceae) 野鸦椿属 *Euscaphis* Sieb. et Zucc 植物, 主产于福建省, 根、茎、叶、花和果实均可入药, 具有祛风除湿、理气止痛、消肿散结之效^[1-2]。化学研究发现, 福建野鸦椿果中主要含三萜类、黄酮类及其苷、酚酸类等

成分^[3-6]。药理研究表明, 福建野鸦椿具有抗肝纤维化^[7-8]、抗炎、镇痛^[9-10]、抑制脂肪堆积^[11]、抑菌^[12]等药理作用。

本实验对福建野鸦椿果的化学成分进行研究, 从其 75%乙醇提取物中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为白桦脂酸 (betulinic acid, 1)、(1S,5R,7S)-7-

收稿日期: 2019-07-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81874424); 湖南省中医药管理局重点项目 (201805)

作者简介: 满兴战, 男, 硕士研究生, 研究方向为天然产物研究与开发。E-mail: 1023092656@qq.com

*通信作者 裴 刚, 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事中药、天然研究与开发。E-mail: peigang@hotmail.com

李 玲, 女, 硕士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事天然产物研究及其开发。E-mail: 444954437@qq.com

#并列第一作者 周 峰, 男, 硕士研究生, 研究方向为天然产物研究与开发。E-mail: 1005357724@qq.com

甲基-2,6-二氧杂双环 [3.3.1] 壬烷-3-酮 (tetraketide, 2)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 3)、齐墩果酸 (oleanolic acid, 4)、坡膜酸 (pomolic acid, 5)、 β -香树脂醇 (β -amyrin, 6)、没食子酸 (gallic acid, 7)、3,3'-二甲氧基鞣花酸 (3,3'-dimethoxy ellagic acid, 8)、槲皮素 (quercetin, 9)、山柰酚 (kaempferol, 10)、异鼠李素 (isorhamnetin, 11)、2-表委陵菜酸 (2-epitomentic acid, 12)、3,3',4'-三甲氧基鞣花酸 (3,3',4'-trimethoxy ellagic acid, 13)、1-氧泰国树脂酸 (1-oxosiaresinolic acid, 14)、2-氧代坡膜酸 (2-oxopomolic acid, 15)、木鳖子酸 (momordic acid, 16)、熊果酸 (ursolic acid, 17)、异鼠李素-3-O-芸香糖苷 (isorhamnetin-3-O-rutinoside, 18)。其中化合物 6、11~15、18 为首次从福建野鸦椿中分离得到。

1 仪器与材料

电子分析天平 (梅特勒托利多仪器公司); 旋转蒸发仪、循环水式真空泵 (巩义市予华仪器有限责任公司); 超声波清洗机 (宁波新芝生物科技股份有限公司); 冷却水循环装置 (上海爱朗仪器有限公司); FL-HO50G 型制备型液相 (天津博纳艾杰尔科技有限公司); 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工有限公司); 氘代三氯甲烷、氘代甲醇 (Sigma 公司); 制备型甲醇 (美国 TEDIA 公司); 有机试剂 (天津恒兴试剂有限公司)。

福建野鸦椿果于 2016 年 10 月购自福建省三明市, 经湖南中医药大学药学院肖锦仁副教授鉴定为福建野鸦椿 *Euscaphis fukienensis* Hsu. 的果实。样本保存于湖南中医药大学科研楼 525 室。将药材枝叶及杂物剔除, 果实阴干, 备用。

2 提取与分离

福建野鸦椿果 10 kg, 粉碎后加 75%乙醇浸提 4 次, 每次 48 h, 合并提取液, 减压浓缩得到浸膏。将浸膏悬浮于水中, 依次用氯仿、醋酸乙酯、正丁醇进行系统萃取, 回收溶剂后, 分别得到氯仿部位、醋酸乙酯部位、正丁醇部位及水部位。

氯仿部位 (360 g) 经硅胶 (300~400 目) 柱色谱进行分离, 以二氯甲烷-甲醇 (100:0→0:100) 进行洗脱, 薄层检识合并相同流分, 得到 16 个流分 Fr. 1~16。Fr. 5 (38.1 g) 经硅胶柱色谱, 以混合溶剂二氯甲烷-醋酸乙酯 (100:0→0:100) 为流动相进行梯度洗脱, 经薄层检识后合并相同流分, 得到 8 个流分 Fr. 5-1~5-8, Fr. 5-2 经凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱, 以氯仿-甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 得到化合物

3 (100 mg)。Fr. 5-5 有白色结晶析出, 经重结晶得到化合物 1 (27.4 mg)。Fr. 6 (25.6 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-醋酸乙酯 (100:0→0:100) 进行梯度洗脱, 薄层检识后合并相同流分, 得到 7 个流分 Fr. 6-1~6-7。Fr. 6-1 (453.2 mg) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 得到化合物 2 (17.2 mg)。Fr. 7 (25.5 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-醋酸乙酯 (100:0→0:100) 进行梯度洗脱, 薄层检识后合并相同流分, 得到 9 个流分 Fr. 7-1~7-9, Fr. 7-4 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 得到化合物 4 (20.3 mg) 和 5 (7.8 mg)。Fr. 8 (14.7 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-醋酸乙酯 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 薄层检识合并相同流分, 得到 9 个流分 Fr. 8-1~8-9, Fr. 8-4 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-醋酸乙酯 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 薄层检识后合并相同流分, 得 Fr. 8-4-1~8-4-5。Fr. 8-4-2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 得到化合物 6 (17.8 mg)。Fr. 2 (5.3 g) 以氯仿-甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 经凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱分段后, 采用制备型高效液相色谱进行分离纯化 (体积流量 5 mL/min, 95%甲醇-水), 得到化合物 12 (4.3 mg)、14 (3.6 mg)、15 (6.4 mg)。Fr. 3 (7.5 g) 以氯仿-甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分段后, 采用制备型液相进行分离纯化 (体积流量 5 mL/min, 95%甲醇-水), 得到化合物 16 (5.8 mg)、17 (6.2 mg)。

醋酸乙酯部位 (579 g) 经硅胶 (300~400 目) 柱色谱, 以二氯甲烷-醋酸乙酯 (100:0→0:100) 进行梯度洗脱, 经薄层检识后合并相同流分, 得到 15 个流分 Fr. A~O。Fr. G 流分经 C₁₈ 减压柱, 以甲醇-水 (0:100→100:0) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 Fr. G-1~G-9, Fr. G-2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, 以氯仿-甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 得到化合物 7 (45.9 mg)。Fr. D 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 得到 4 个流分 Fr. D-1~D-4, Fr. D-4 流分用 0.5 mL 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 溶解, 采用二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 凝胶柱分离纯化, 得到化合物 9 (15.5 mg)。Fr. E 采用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行分离, 以氯仿-甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 得到 7 个流分 Fr. E-1~E-7, Fr. E-6 以 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行纯化, 以氯仿-甲醇 (1:1) 为洗脱剂, 得到化合物 10 (13.8

mg)。Fr. J 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇(1:1)为洗脱剂, 得到 5 个流分 Fr. J-1~J-5, Fr. J-5 以 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行纯化, 氯仿-甲醇(1:1)为洗脱剂, 得到化合物 **11** (4.8 mg)。Fr. M 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇(20:1→10:1)梯度洗脱, 得到化合物 **8** (10.2 mg) 和 **13** (11.5 mg)。

正丁醇部位(1.2 g)经硅胶(300~400 目)柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇(100:0→0:100)进行梯度洗脱, 经薄层检识后合并相同流分, 得到 8 个流分 Fr. A~H, Fr. B 流分经硅胶(300~400 目)柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇(100:0→0:100)进行梯度洗脱, 得到化合物 **18** (12.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, mp 295~298 °C, 微溶于甲醇、氯仿, 易溶于混合溶剂(甲醇-氯仿), 薄层色谱(TLC)检查, 10%硫酸乙醇、加热 105 °C, 显红色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.75 (3H, s, H-24), 0.82 (3H, s, H-25), 0.93 (3H, s, H-23), 0.96 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-27), 1.69 (3H, s, H-30), 3.00 (1H, ddd, *J* = 4.8, 10.8, 15.6 Hz, H-19), 3.19 (1H, dd, *J* = 4.8, 11.4 Hz, H-3), 4.6 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-29a), 4.7 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-29b); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 14.8 (C-27), 15.5 (C-24), 16.2 (C-25), 16.3 (C-26), 18.4 (C-6), 19.5 (C-30), 21.0 (C-11), 25.6 (C-12), 27.5 (C-2), 28.1 (C-23), 29.9 (C-21), 30.7 (C-15), 32.3 (C-16), 34.5 (C-7), 37.2 (C-22), 37.4 (C-10), 38.5 (C-13), 38.8 (C-1), 39.0 (C-4), 40.8 (C-8), 42.6 (C-14), 47.0 (C-18), 49.4 (C-19), 50.6 (C-9), 55.5 (C-5), 56.5 (C-17), 79.2 (C-3), 109.9 (C-29), 150.6 (C-20), 181.1 (C-28)。¹³C-NMR 图上显示有 30 个碳原子峰, 表明该化合物可为三萜类化合物, 由 ¹H-NMR 图谱可知, 该化合物具有 6 个甲基, ¹³C-NMR 图中 δ 181.1 为羰基(C=O)。上述核磁数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **1** 为白桦脂酸。

化合物 **2**: 白色结晶(氯仿), 易溶于甲醇、氯仿, TLC 检查, 10%硫酸乙醇、加热 105 °C, 显黄色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 1.20 (3H, d, *J* = 6.1 Hz, H-8), 1.53 (1H, ddd, *J* = 13.9, 11.5, 2.2 Hz, H-7ax), 1.90 (1H, m, H-5eq), 1.98 (1H, m, H-5ax), 2.02 (1H, m, H-7eq), 2.76 (1H, dd, *J* = 19.2, 5.4 Hz, H-3ax), 2.86 (1H, m, H-3eq), 3.91 (1H, m, H-8), 4.33

(1H, t, *J* = 3.6 Hz, H-4), 4.86 (1H, m, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 21.4 (C-9), 29.6 (C-5), 36.6 (C-3), 38.6 (C-7), 62.1 (C-8), 66.0 (C-4), 73.2 (C-6), 169.9 (C-2)。上述核磁数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **2** 为 (1*S*,5*R*,7*S*)-7-甲基-2,6-二氧杂双环[3.3.1]壬烷-3-酮。

化合物 **3**: 白色针状结晶(甲醇-氯仿), mp 130~140 °C, 碘缸中显黄色, 10%硫酸乙醇、加热 105 °C, 显红色。与 β-谷甾醇对照品进行 TLC 鉴定, 在 3 种不同溶剂系统中 R_f 值相一致, 因此鉴定化合物 **3** 为 β-谷甾醇。

化合物 **4**: 白色粉末, mp > 300 °C, 易溶于氯仿, 溶于甲醇, 碘蒸汽显黄色, 10%硫酸乙醇、加热 105 °C, 显红色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.76 (3H, s, H-23), 0.77 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-25), 0.91 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-29), 0.99 (1H, s, H-30), 1.14 (1H, s, H-27), 2.82 (1H, dd, *J* = 4.3, 13.6 Hz, 3-OH), 3.21 (1H, dd, *J* = 4.3, 11.4 Hz, H-3), 5.29 (1H, t, *J* = 2.8 Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 15.5 (C-25), 15.7 (C-24), 17.2 (C-26), 18.5 (C-6), 23.1 (C-11), 23.5 (C-16), 23.7 (C-30), 26.1 (C-27), 27.3 (C-2), 27.8 (C-15), 28.2 (C-23), 30.8 (C-20), 32.6 (C-22), 32.8 (C-7), 33.2 (C-29), 33.9 (C-21), 37.2 (C-10), 38.5 (C-1), 38.9 (C-4), 39.4 (C-8), 41.2 (C-18), 41.8 (C-14), 46.0 (C-19), 46.6 (C-17), 47.8 (C-9), 55.4 (C-5), 79.2 (C-3), 122.8 (C-12), 143.7 (C-13), 181.5 (C-28)。上述核磁数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **4** 为齐墩果酸。

化合物 **5**: 白色粉末, 溶于氯仿-甲醇、二氯甲烷-甲醇、二甲基亚砜, 碘缸中显黄色, 10%硫酸乙醇、加热 105 °C 显红色。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 0.68 (3H, s, H-26), 0.69 (3H, s, H-24), 0.83 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H-30), 0.85 (3H, s, H-25), 0.89 (3H, s, H-29), 1.07 (3H, s, H-23), 1.28 (3H, s, H-27), 2.36 (1H, s, H-18), 3.01 (1H, m, H-3), 5.16 (1H, s, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 15.2 (C-24), 16.1 (C-25), 16.4 (C-30), 16.7 (C-26), 18.2 (C-6), 23.2 (C-11), 24.0 (C-27), 25.3 (C-16), 26.0 (C-21), 26.5 (C-29), 27.0 (C-2), 28.1 (C-23), 28.3 (C-15), 32.8 (C-7), 36.6 (C-22), 37.3 (C-10), 38.2 (C-1), 38.4 (C-4), 40.2 (C-8), 41.1 (C-20), 41.5 (C-14), 46.8 (C-9), 47.0 (C-17), 53.3 (C-18), 54.9

(C-5), 71.7 (C-19), 77.0 (C-3), 126.9 (C-12), 138.6 (C-13), 179.0 (C-28)。上述核磁数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **5** 为坡膜酸。

化合物 **6**: 白色结晶 (乙醇), mp 197 °C, 溶于甲醇、二氯甲烷-甲醇、氯仿-甲醇, 10%硫酸乙醇显色、加热 105 °C 显红色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃-CD₃OD) δ : 0.67 (3H, s, H-24), 0.76 (3H, s, H-28), 0.81 (6H, s, H-29, 30), 0.86 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, s, H-26), 0.89 (3H, s, H-23), 1.06 (3H, s, H-27), 3.0 (1H, m, H-3), 5.11 (1H, t, J = 6.5 Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃-CD₃OD) δ : 15.7 (C-24), 16.3 (C-25), 17.0 (C-26), 18.7 (C-6), 23.8 (C-30), 23.8 (C-11), 26.2 (C-27), 26.4 (C-16), 27.1 (C-15), 27.5 (C-2), 28.5 (C-23), 28.6 (C-28), 31.4 (C-20), 32.8 (C-7), 33.0 (C-17), 33.5 (C-29), 34.9 (C-21), 37.2 (C-10), 37.4 (C-22), 39.0 (C-1), 40.0 (C-4), 40.1 (C-8), 42.0 (C-14), 47.2 (C-19), 47.6 (C-18), 48.8 (C-9), 55.6 (C-5), 78.0 (C-3), 122.3 (C-12), 145.4 (C-13)。以上核磁数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **6** 为 β -香树脂醇。

化合物 **7**: 白色针状结晶 (氯仿), mp 252 °C, 易溶于甲醇, 溶于氯仿, 5%三氯化铁显色成蓝色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 4.87 (1H, s, OH), 7.06 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 110.3 (C-3, 7), 121.9 (C-2), 139.5 (C-5), 146.4 (C-4, 6), 170.3 (-COOH)。由氢谱图可知, 该化合物含有苯环, 且具有对称结构。由 ¹³C 谱图得到: δ 170.3 是羰基 (C=O) 信号, δ 146.4 和 139.5 可能连有含氧取代, 并且从峰的高度判断, 该 2 个碳有重叠现象, 故推测该化合物为 3,4,5-三羟基苯甲酸。以上核磁数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **7** 为没食子酸。

化合物 **8**: 黄色粉末, 溶于甲醇, 不溶于氯仿、二氯甲烷, 5%三氯化铁显色呈深蓝色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 4.10 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 7.5 (2H, s, H-5, 5'), 10.8 (2H, s, 4, 4'-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 61.0 (3, 3'-OCH₃), 111.5 (C-5, 5'), 111.7 (C-1, 1'), 112.2 (C-6, 6'), 140.2 (C-3, 3'), 141.3 (C-2, 2'), 152.2 (C-4, 4'), 158.5 (C-7, 7')。以上核磁数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **8** 为 3,3'-二甲氧基鞣花酸。

化合物 **9**: 黄色结晶 (氯仿-甲醇), mp 313~314 °C, 溶于甲醇、醋酸乙酯, 不溶于氯仿, 5%三

氯化铁显色呈深蓝色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.18 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.88 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.63 (1H, dd, J = 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 7.73 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 94.4 (C-8), 99.2 (C-6), 104.5 (C-10), 116.0 (C-2'), 116.2 (C-5'), 121.7 (C-6'), 124.1 (C-1'), 137.2 (C-3), 146.2 (C-3'), 148.0 (C-2), 148.8 (C-4'), 158.2 (C-5), 162.5 (C-9), 165.6 (C-7), 177.4 (C-4)。以上核磁数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **9** 为槲皮素。

化合物 **10**: 黄色粉末 (mp 276~278 °C), 溶于甲醇, 5%三氯化铁显色呈深蓝色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.19 (1H, d, J = 2.0, H-6), 6.40 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.91 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 8.10 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-2', 6'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 94.5 (C-8), 99.3 (C-6), 104.6 (C-10), 116.3 (C-3', 5'), 123.7 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 137.2 (C-3), 148.1 (C-2), 158.3 (C-4'), 160.6 (C-9), 162.5 (C-7), 165.6 (C-5), 177.4 (C-4)。以上核磁数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **10** 为山柰酚。

化合物 **11**: 黄色粉末 (mp 307 °C), 溶于 DMSO, 不溶于甲醇、氯仿, 5%三氯化铁显色呈深蓝色。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.48 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.94 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.69 (1H, dd, J = 8.5, 2.1 Hz, H-6'), 7.75 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 12.46 (s, 5-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 55.8 (-OMe), 93.6 (C-8), 98.2 (C-6), 103.0 (C-10), 111.5 (C-5'), 115.6 (C-2'), 121.7 (C-6'), 122.0 (C-1'), 135.9 (C-3), 146.4 (C-3'), 147.3 (C-2), 148.7 (C-4'), 156.1 (C-5), 160.7 (C-9), 163.9 (C-7), 175.7 (C-4)。以上核磁数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **11** 为异鼠李素。

化合物 **12**: 白色粉末, 溶于甲醇, 10%硫酸乙醇显色、105 °C 加热显蓝色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 0.81 (3H, s, H-26), 0.94 (1H, d, J = 6.7 Hz, H-30), 1.01 (3H, s, H-23), 1.02 (3H, s, H-24), 1.20 (3H, s, H-29), 1.26 (3H, s, H-25), 1.33 (3H, s, H-27), 2.51 (1H, s, H-18), 2.57 (1H, ddd, J = 13.3, 13.3, 4.6 Hz, H-16), 3.15 (1H, d, J = 3.9 Hz, H-3), 4.01 (1H, dd, J = 6.9, 3.7 Hz, H-2), 5.30 (1H, s, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 16.6 (C-30), 16.9 (C-25), 17.5 (C-26), 17.9 (C-24), 19.4 (C-6), 24.8 (C-11), 24.9 (C-27), 26.6 (C-16), 27.1 (C-29), 27.3 (C-21), 29.5

(C-15), 30.3 (C-23), 34.2 (C-7), 38.0 (C-10), 39.0 (C-22), 39.2 (C-4), 41.2 (C-8), 42.7 (C-14), 43.1 (C-20), 45.5 (C-1), 49.0 (C-9), 49.0 (C-17), 55.1 (C-18), 56.8 (C-5), 72.2 (C-2), 73.6 (C-19), 79.6 (C-3), 129.6 (C-12), 140.0 (C-13), 182.3 (C-28)。以上核磁数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **12** 为 2-表委陵菜酸。

化合物 **13**: 淡黄色粉末, 不溶于氯仿、甲醇。溶于混合溶剂 (氯仿-甲醇)。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 4.27 (3H, s, 4'-OCH₃), 4.41 (3H, s, 3'-OCH₃), 4.45 (3H, s, 3-OCH₃), 7.88 (1H, s, H-5), 7.93 (3H, s, H-5'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 57.2 (4'-OCH₃), 62.0 (3-OCH₃), 62.2 (3'-OCH₃), 112.7 (C-1), 112.8 (C-5), 113.2 (C-6), 113.4 (C-1'), 114.8 (C-6'), 141.6 (C-3), 141.8 (C-3'), 142.0 (C-2), 142.7 (C-2'), 153.4 (C-4), 155.0 (C-4'), 160.1 (C-7), 160.3 (C-7')。以上核磁数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **13** 为 3,3',4'-三甲氧基鞣花酸。

化合物 **14**: 白色粉末, 溶于甲醇, 氯仿, 10% 硫酸乙醇显色、105 °C 加热显蓝色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.30 (1H, s, H-12), 3.36 (1H, dd, J = 12.2, 4.7 Hz, H-3), 3.28 (1H, d, J = 3.7 Hz, H-19), 3.11 (1H, t, J = 12.0 Hz, H-2), 1.33 (3H, s, H-23), 1.33 (3H, s, H-24), 1.04 (3H, s, H-27), 1.02 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-26), 0.84 (3H, s, H-30); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 15.3 (C-25), 16.6 (C-24), 18.1 (C-26), 19.0 (C-6), 25.0 (C-27), 25.2 (C-30), 26.5 (C-11), 28.6 (C-16), 28.7 (C-23), 29.0 (C-29), 29.5 (C-21), 29.6 (C-15), 33.8 (C-7), 34.0 (C-22), 36.1 (C-20), 40.5 (C-8), 40.5 (C-4), 40.8 (C-9), 42.8 (C-14), 45.1 (C-18), 45.4 (C-2), 46.8 (C-17), 54.1 (C-10), 55.9 (C-5), 79.8 (C-3), 82.3 (C-19), 125.2 (C-12), 143.6 (C-13), 182.1 (C-28), 215.2 (C-1)。以上核磁数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **14** 为 1-氧泰国树脂酸。

化合物 **15**: 白色粉末, 溶于甲醇, 10% 硫酸乙醇显色、105 °C 加热显红色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.95 (1H, s, H-12), 4.00 (1H, s, H-3), 3.17 (1H, brs, H-18), 1.95 (3H, s, H-27), 1.82 (3H, s, H-29), 1.80 (3H, s, H-23), 1.55 (3H, d, J = 6.7 Hz, H-30), 1.49 (3H, s, H-25), 1.38 (3H, s, H-26), 1.32 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 16.3 (C-30), 16.4 (C-25), 16.5 (C-26), 16.8 (C-24), 19.1

(C-6), 24.0 (C-11), 24.5 (C-27), 25.8 (C-16), 26.4 (C-29), 27.2 (C-21), 28.7 (C-23), 29.5 (C-15), 32.9 (C-7), 38.0 (C-22), 40.7 (C-8), 41.8 (C-14), 41.9 (C-20), 44.1 (C-10), 46.1 (C-4), 47.6 (C-9), 48.1 (C-17), 53.7 (C-1), 53.8 (C-18), 55.0 (C-5), 73.3 (C-19), 83.3 (C-3), 128.3 (C-12), 139.1 (C-13), 181.4 (C-28), 212.2 (C-2)。以上核磁数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **15** 为 2-氧代坡膜酸。

化合物 **16**: 白色粉末, 溶于甲醇, 氯仿, 10% 硫酸乙醇显色、105 °C 加热显红色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.40 (1H, t, J = 3.5 Hz, H-12), 3.32 (1H, ddd, J = 11.0, 4.7, 2.2 Hz, H-3), 2.98 (1H, d, J = 13.4 Hz, H-2), 2.13 (1H, m, H-18), 2.04 (2H, m, H-2, 9), 1.30 (3H, s, H-27), 1.12 (3H, s, H-25), 1.08 (3H, s, H-23), 1.07 (3H, s, H-24), 1.05 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-30), 0.92 (3H, s, H-29); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 14.9 (C-25), 16.1 (C-24), 17.7 (C-26), 17.8 (C-6), 23.1 (C-30), 23.6 (C-16), 25.2 (C-27), 25.8 (C-11), 27.8 (C-15), 28.5 (C-23), 30.8 (C-20), 32.6 (C-29), 32.7 (C-21), 33.2 (C-22), 34.0 (C-7), 39.2 (C-9), 39.3 (C-4), 39.4 (C-18), 41.4 (C-8), 42.0 (C-14), 44.1, (C-2) 45.7 (C-19), 46.7 (C-17), 52.6 (C-10), 54.3 (C-5), 78.6 (C-3), 123.1 (C-12), 142.7 (C-13), 181.9 (C-28), 213.5 (C-1)。以上核磁数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **16** 为木鳖子酸。

化合物 **17**: 白色粉末 (mp 283~288 °C), 溶于氯仿、甲醇, 10% 硫酸乙醇显色、105 °C 加热显红色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.39 (1H, t, J = 3.2 Hz, H-12), 1.40 (3H, s, H-26), 1.28 (3H, s, H-23), 1.06 (3H, s, H-29), 1.02 (3H, s, H-30), 1.01 (3H, s, H-27) 0.87 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 15.3 (C-25), 15.5 (C-24), 16.8 (C-29), 16.9 (C-26), 18.2 (C-6), 21.0 (C-30), 23.2 (C-27), 23.4 (C-11), 24.1 (C-16), 26.7 (C-2), 27.9 (C-15), 27.9 (C-23), 30.6 (C-21), 32.9 (C-7), 36.8 (C-10), 36.9 (C-22), 38.6 (C-1), 38.9 (C-4), 39.0 (C-19), 39.4 (C-8), 42.0 (C-14), 47.5 (C-9), 47.8 (C-17), 52.8 (C-5), 55.2 (C-18), 78.8 (C-3), 125.4 (C-12), 138.1 (C-13), 180.6 (C-28)。以上核磁数据与文献报道相一致^[27], 故鉴定化合物 **17** 为熊果酸。

化合物 **18**: 黄色晶体 (甲醇-氯仿), 溶于甲醇, 5% 三氯化铁显色呈深蓝色。¹³C-NMR (150 MHz,

CD₃OD) δ : 17.8 (C-6'), 56.8 (C-3'), 68.5 (C-6''), 69.8 (C-5'''), 71.6 (C-4''), 72.1 (C-2'''), 72.3 (C-3'''), 73.8 (C-4'''), 75.9 (C-5''), 77.4 (C-3''), 78.2 (C-2''), 94.9 (C-8), 99.9 (C-6), 102.5 (C-1'''), 104.4 (C-1''), 105.7 (C-10), 114.5 (C-2'), 116.1 (C-5'), 122.9 (C-1'), 123.9 (C-6'), 135.5 (C-3), 148.3 (C-3'), 150.8 (C-4'), 158.5 (C-9), 158.8 (C-2), 163.0 (C-5), 166.1 (C-7), 179.3 (C-4)。以上核磁数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **18** 为异鼠李素-3-*O*-芸香糖苷。

参考文献

- [1] 刘文啟. 野鸦椿鉴别研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(3): 261-263.
- [2] 中国科学院中国植物志委员会. 中国植物志 [M]. 第46卷. 北京: 科学出版社, 1981.
- [3] 罗李娜. 野鸦椿籽中化学成分及其抑菌活性研究 [D]. 长沙: 湖南中医药大学, 2014.
- [4] 向德标, 胡乔铭, 谭 洋, 等. 野鸦椿籽中三萜类化合物的分离与鉴定 [J]. 中成药, 2015, 37(4): 793-796.
- [5] 黄 云, 向德标, 胡乔民, 等. 福建野鸦椿籽中的酚酸类化学成分 [J]. 中草药, 2014, 45(18): 2611-2613.
- [6] 满兴战, 谭 洋, 裴 刚. 中国野鸦椿属植物化学成分及药理活性研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(4): 723-730.
- [7] 何 玲, 高 辉, 李春艳, 等. 野鸦椿对肝纤维化大鼠血清 HALN 及 PIIP 的影响 [J]. 山东医学高等专科学校学报, 2010, 32(6): 411-413.
- [8] 刘迪栋, 文 旭, 汤 勇, 等. 野鸦椿水提物对大鼠慢性肝纤维化的影响 [J]. 当代医学, 2013, 19(15): 33-35.
- [9] 李先辉, 李春艳, 贾 薇, 等. 野鸦椿提取物抗炎镇痛效应的研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(8): 2041-2042.
- [10] 黄 维, 丁 卉, 冯 嵩, 等. 圆齿野鸦椿醇提物抗炎、镇痛作用的研究 [J]. 中医药导报, 2018, 24(12): 28-31.
- [11] 田 珂, 李燕慈, 龙 慧, 等. 野鸦椿根抑制肝脂堆积活性部位及其化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(8): 1519-1523.
- [12] 罗李娜, 向德标, 胡乔铭, 等. 野鸦椿籽不同极性提取物抗菌作用研究 [J]. 中成药, 2014, 36(10): 2215-2217.
- [13] 谭冰心, 彭光天, 于 思, 等. 毛麝香的化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(10): 2024-2027.
- [14] Takeda Y, Okada Y T, Hirata E, *et al.* New megastigmane and tetraketide from the leaves of *Euscaphis japonica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(5): 752-754.
- [15] 张秀艳, 王晓琴, 温爱平. 小秦艽花化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(2): 241-246.
- [16] 陈封政, 彭树林, 丁立生, 等. 美蔷薇果实化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(8): 43-45.
- [17] Furukawa S, Takagi N, Ikeda T, *et al.* Two novel long-chain alkanolic acid esters of lupeol from *alecrim-propolis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2010, 33(35): 439-440.
- [18] 杨孟妮, 张 慧, 刘 娟, 等. 叶下珠化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(20): 3573-3577.
- [19] 曾 颜, 侯朋艺, 马冰洁, 等. 京大戟化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2013, 30(3): 178-181.
- [20] 柴 玲, 林 霄, 梁柏照, 等. 拟草果化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(14): 3217-3221.
- [21] 徐 丽, 黎 平, 唐贵华, 等. 闭花耳草的化学成分研究 [J]. 广西植物, 2014, 34(6): 848-853.
- [22] 李建北, 丁 怡. 香青兰化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(10): 49-50.
- [23] Lacroix D, Prado S, Deville A, *et al.* Hydroperoxy-cycloartane triterpenoids from the leaves of *Markhamia lutea*, a plant ingested by wild chimpanzees [J]. *Phytochemistry*, 2009, 70(10): 1239-1245.
- [24] 陶曙红, 潘剑宇, 漆淑华, 等. 瓶花木化学成分的研究 [J]. 中草药, 2007, 38(3): 348-350.
- [25] Chen Z, Tong L, Feng Y, *et al.* Ursane-type nortriterpenes with a five-membered A-ring from *Rubus innominatus* [J]. *Phytochemistry*, 2015, 116(8): 329-336.
- [26] 刘 意, 成 亮, 何泉泉, 等. 蕨麻的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(19): 2742-2747.
- [27] 刘 敬, 谢朝良, 王 琼, 等. 藏药螃蟹甲化学成分研究 (II) [J]. 亚太传统医药, 2015, 11(14): 15-16.
- [28] Kim J S, Kwon Y S, Sa Y J, *et al.* Isolation and identification of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) phenolics with antioxidant activity and α -glucosidase inhibitory effect [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(1): 138-144.