

小驳骨中萜类化学成分研究

孙彦君^{1,2,3}, 陈豪杰^{1,2}, 高美玲^{1,2}, 冯卫生^{1,2}, 陈辉^{1,2}, 卞华^{4*}

1. 河南中医药大学 呼吸疾病中医药防治省部共建协同创新中心, 河南 郑州 450046

2. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046

3. 河南省中药特色炮制技术工程研究中心, 河南 郑州 450046

4. 南阳理工学院 河南省张仲景方药与免疫调节重点实验室, 河南 南阳 473004

摘要: 目的 研究小驳骨 *Gendarussa vulgaris* 地上部位的萜类化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、反相 ODS、大孔吸附树脂 AB-8 等柱色谱方法以及半制备 HPLC 法进行分离纯化, 根据化合物理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从小驳骨药材 95%乙醇总提取物中共分离得到 10 个萜类化合物, 分别鉴定为驳骨萜 A (1)、4,4,14α-三甲基孕甾-8-烯-3β,20α-二醇 (2)、华木酮 (3)、过氧化麦角甾醇 (4)、熊果酸 (5)、齐墩果酸 (6)、3β-羟基-11α,12α-环氧齐墩果-28,13β-内酯 (7)、当药苷 (8)、马钱子苷 (9)、脱水莫诺苷元 (10)。结论 化合物 1 为未见文献报道的新化合物, 命名为驳骨萜 A; 化合物 2 为新天然产物, 并首次对其氢谱和碳谱数据进行归属; 化合物 3~5、7~10 均为首次从该属植物中分离得到。关键词: 小驳骨; 萜类化合物; 驳骨萜 A; 4,4,14α-三甲基孕甾-8-烯-3β,20α-二醇; 华木酮; 熊果酸; 当药苷; 马钱子苷 中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)02-0293-06

DOI:10.7501/j.issn.0253-2670.2020.02.003

Terpenoids from aerial parts of *Gendarussa vulgaris*

SUN Yan-jun^{1,2,3}, CHEN Hao-jie^{1,2}, GAO Mei-ling^{1,2}, FENG Wei-sheng^{1,2}, CHEN Hui^{1,2}, BIAN Hua⁴

1. Co-construction Collaborative Innovation Center for Chinese Medicine and Respiratory Diseases by Henan & Education Ministry, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

2. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

3. Henan Research Center for Special Processing Technology of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

4. Henan Key Laboratory of Zhang Zhong-jing Formulae and Herbs for Immunoregulation, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China

Abstract: Objective To isolate and identify the terpenoids from the aerial parts of *Gendarussa vulgaris*. **Methods** The 95% EtOH extract of the aerial parts of *G. vulgaris* were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, reversed-phase ODS, macroporous adsorption resin AB-8 and semi-preparative high performance liquid chromatography. The compound structures were identified by physicochemical properties and spectroscopic data. **Results** Ten terpenoids were identified as gvterpenoid A (1), 4,4,14α-trimethylpregn-8-en-3β,20α-diol (2), betulone (3), ergosterol endoperoxide (4), ursolic acid (5), oleanolic acid (6), 3β-hydroxyl-11α,12α-epoxy olean-28,13β-lactone (7), sweroside (8), loganin (9), and dehydromorroniaglycone (10). **Conclusion** Compound 1 is a new triterpene, named gvterpenoid A. Compound 2 is a new natural product, and its ¹³C- and ¹H-NMR chemical shifts were first completely assigned on the basis of 1D and 2D NMR spectroscopic evidence. Compounds 3—5, 7—10 are isolated from *Gendarussa* genus for the first time.

Key words: *Gendarussa vulgaris* Nees; terpenoids; gvterpenoid A; 4,4,14α-trimethylpregn-8-en-3β,20α-diol; betulone; ursolic acid; sweroside; loganin

收稿日期: 2019-09-09

基金项目: 河南省科技攻关项目 (192102310438); 河南中医药大学省属高校基本科研业务专项资金项目 (2014KYYWF-QN26); 河南中医药大学科技创新人才支持计划 (2016XCXRC01); 河南省张仲景方药与免疫调节重点实验室开放课题资助项目 (kft201701)

作者简介: 孙彦君 (1978—), 博士, 副教授, 主要从事天然抗肿瘤活性物质研究。E-mail: sunyanjun1@126.com

*通信作者 卞华, 教授, 硕士生导师, 主要从事中医药防治风湿类疾病的研究。E-mail: biancrown@163.com

小驳骨为爵床科植物小驳骨 *Gendarussa vulgaris* Nees 的干燥地上部分^[1]。广泛分布于我国广西、广东、海南等省^[2]。其性辛、温。归肝、肾经。具有祛瘀镇痛、续筋接骨之功效，主要用于跌打损伤、筋伤骨折、风湿骨痛、血瘀经闭及产后腹痛。小驳骨在我国已有较长的应用历史，在《本草纲目拾遗》《生草药性备要》《岭南采药录》《陆川本草》等医药古籍中均有记载。2010 年作为新增药材，收载于《中国药典》^[1]。近年来，关于小驳骨药理作用研究表明，其具有抗炎、止痛、保肝、抗氧化、免疫抑制、抗血管生成、抗人获得性免疫缺陷病毒、驱虫、抗焦虑等作用。关于小驳骨的化学成分研究表明，主要包括生物碱、黄酮、苯丙素、三萜、甾体等类型^[1,3]。而截至目前，仅从小驳骨中提取分离得到 1 个萜类化合物（齐墩果酸），为进一步明确小驳骨的药效物质基础，本课题组对小驳骨地上部位 95% 乙醇提取物中萜类化学成分进行研究，分别鉴定为驳骨萜 A（gvtterpenoid A，**1**）、4,4,14 α -三甲基孕甾-8-烯-3 β ,20 α -二醇（4,4,14 α -trimethylpregn-8-en-3 β ,20 α -diol，**2**）、华木酮（betulone，**3**）、过氧化麦角甾醇（ergosterol endoperoxide，**4**）、熊果酸（ursolic acid，**5**）、齐墩果酸（oleanolic acid，**6**）、3 β -羟基-11 α ,12 α -环氧齐墩果-28,13 β -内酯（3 β -hydroxyl-11 α ,12 α -epoxy olean-28,13 β -lactone，**7**）、当药苷（sweroside，**8**）、马钱子苷（loganin，**9**）、脱水莫诺苷元（dehydromorroniaglycone，**10**）。化合物 **1** 为未见文献报道的新化合物，命名为驳骨萜 A；化合物 **2** 为新天然产物，并首次对其氢谱和碳谱数据进行归属；化合物 **3~5**、**7~10** 均为首次从该属植物中分离得到。

1 材料与仪器

Bruker microTOF-Q 高分辨质谱仪（德国 Bruker 公司）；Bruker ARX-500 型核磁共振波谱仪（瑞士 Bruker 公司）；制备型高效液相色谱仪（北京赛谱锐思科技有限公司）。

半制备型色谱柱（C₁₈，250 mm×10 mm，5 μ m），日本 YMC 公司；薄层色谱硅胶 GF₂₅₄、柱色谱硅胶（200~300 目），青岛海洋化工有限公司；Sephadex LH-20 凝胶、ODS 柱色谱材料（100 μ m），日本 YMC 公司；AB-8 大孔吸附树脂，郑州勤实科技有限公司。所用试剂规格均为分析纯（天津市四友精细化学品有限公司）。

小驳骨采集自贵州黎平县，经河南中医药大学

董诚明教授鉴定为爵床科植物小驳骨 *Gendarussa vulgaris* Nees 的干燥地上部分。

2 提取与分离

取小驳骨药材粉末 20 kg，采用 95%乙醇回流提取 3 次，提取时间分别为 2、1.5、1 h，提取液减压浓缩后，加蒸馏水混悬，依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取，得到石油醚萃取部位（40.05 g）、醋酸乙酯萃取部位（194.30 g）、正丁醇萃取部位（231.62 g）。

将醋酸乙酯萃取部位经硅胶柱色谱分离，依次用石油醚-丙酮（100：0、100：1、100：3、100：5、100：7、100：10、100：30、100：50、100：100、0：100）混合溶剂系统梯度洗脱，经薄层色谱检测合并相同流分，得到 Fr. E1~E10 个组分。将组分 Fr. E5 经 ODS 柱色谱，甲醇-水（20%、30%、50%、70%、80%、100%）梯度洗脱，得到 18 个亚组分 Fr. E5-1~5-18，亚组分 Fr. E5-13 经硅胶柱色谱，经石油醚-丙酮（100：0、100：1、100：3、100：5、100：7、100：10、100：15、100：20）梯度洗脱，得到化合物 **1**（2.5 mg）、**2**（5.0 mg）、**10**（3.1 mg）；将组分 Fr. E6 经 ODS 柱色谱，甲醇-水（55%、65%、75%、85%、100%）混合溶剂系统洗脱，得到 15 个亚组分 Fr. E6-1~E6-15；将亚组分 Fr. E6-14 经硅胶柱色谱分离，石油醚-丙酮（100：0、100：1、100：3、100：5、100：7、100：10、100：15）混合溶剂系统梯度洗脱，得到 7 个亚组分 Fr. E6-14-1~E6-14-7，亚组分 Fr. E6-14-6 经重结晶处理得到化合物 **4**（4.3 mg）；将组分 Fr. E7 经 ODS 柱色谱，甲醇-水（55%、60%、70%、75%、80%、90%、100%）混合溶剂梯度洗脱，得到 5 个亚组分 Fr. E7-1~E7-5；将亚组分 Fr. E7-5 经硅胶柱色谱，石油醚-丙酮（100：0、100：1、100：3、100：5、100：7、100：10、100：15、100：20）混合溶剂系统梯度洗脱，得到化合物 **5**（3.9 mg）、**6**（3.4 mg）、**7**（7.9 mg）；将组分 Fr. E8 经 ODS 柱色谱，甲醇-水（55%、65%、75%、80%、85%、90%、100%）混合溶剂系统梯度洗脱，得到 3 个亚组分 Fr. E8-1~E8-3；将亚组分 Fr. E8-3 经制备型高效液相色谱分离，75%甲醇洗脱，得到化合物 **3**（7.8 mg）。

将正丁醇萃取部位经 AB-8 大孔吸附树脂柱色谱，经水、30%乙醇、95%乙醇洗脱，得到组分 Fr. N1 和 Fr. N2。将 Fr. N1 进行硅胶柱色谱，二氯甲烷-甲醇（100：3、100：5、100：7、100：10、100：

20、100 : 30、100 : 50) 混合溶剂系统梯度洗脱, 得到 3 个亚组分 Fr. N1-1~N1-3。亚组分 Fr. N1-2 经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇洗脱, 得到化合物 **8** (9.8 mg)、**9** (3.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。 $[\alpha]_D^{25} +20.5^\circ$ (c 0.12, CHCl_3)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 381.277 2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 381.277 0, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Na}$), 确定分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2$, 不饱和度为 6。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 和 DEPT 谱共给出 24 个碳信号, 其中包括 8 个季碳、4 个次甲基碳、6 个亚甲基碳、6 个甲基碳。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 和 ^{13}C -NMR 谱给出 3 个甲基和 1 个孕甾母核。该化合物的不饱和度为 6, 其中 4 个烯碳 δ_{C} 120.5, 145.8, 115.4, 141.9 占去 2 个不饱和度, 剩余 4 个不饱和度, 提示结构中存在 4 个环。3 个甲基 [δ_{H} 0.89 (3H, s)、0.47 (3H, s)、1.06 (3H, d, $J=6.1$ Hz)], δ_{C} 22.6、15.9、23.8], 4 个次甲基 [2 个连氧次甲基 δ_{H} 3.00 (1H, m)、 δ_{C} 76.8, δ_{H} 3.41 (1H, m)、 δ_{C} 68.8; 2 个烯氢质子 δ_{H} 5.32 (1H, d, $J=6.0$ Hz)、5.48 (1H, d, $J=6.2$ Hz)]; 4 个烯碳 δ_{C} 120.5, 145.8, 115.4, 141.9, 提示结构中存在 1 个 3,20-dihydroxy-7,9(11)-pregnadien 母核。部分结构片段通过 ^1H - ^1H COSY 谱 (图 1) 进行连接。根据 H-22 (δ 0.89)、H-23 (δ 0.76) 分别与 C-3 (δ 76.8)、C-4 (δ 38.3)、C-5 (δ 48.9) 的 HMBC 相关 (图 1), H-24 (δ 0.82) 与 C-8 (δ 145.8)、C-14 (δ 49.9)、C-15 (δ 26.1) 的 HMBC 相关, 提示在母核的 4 位存在 2 个甲基取代, 在 14 位存在 1 个甲基取代。通过 NOESY 谱 (图 2) 确定该化合物母核上取代基的相对构型。由 H-3 与 Me-22 的 NOE 相关, 提示 H-3 为 α 取向。由 H-5 与 Me-22、Me-24 的 NOE 相关, 提示 Me-24 为 α 取向。由 3 β -OH 与 Me-19 的 NOE 相关, Me-19 与 Me-18 的 NOE 相关, 提示 Me-19 和 Me-18 均为 β 取向。Me-18 与 H-20 的 NOE 相关, 提示 17 位上的取代基为 β 取向。将化合物 **1** 的 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 信号通过 HSQC、HMBC、DEPT 谱进行归属 (表 1)。因此化合物 **1** 确定为 3 β ,20-dihydroxy-4,4,14-trimethyl-7,9(11)-pregnadien, 命名为驳骨萜 A。结构见图 3。

化合物 **2**: 白色粉末。 $[\alpha]_D^{25} +21.8^\circ$ (c 0.08, CHCl_3)。对比化合物 **2** 与 **1** 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱, 在化合物 **2** 中少了化合物 **1** 中的 2 个烯碳次甲基信号, 多了 2 个亚甲基 δ_{H} 2.02 (2H, m), 2.04 (1H,

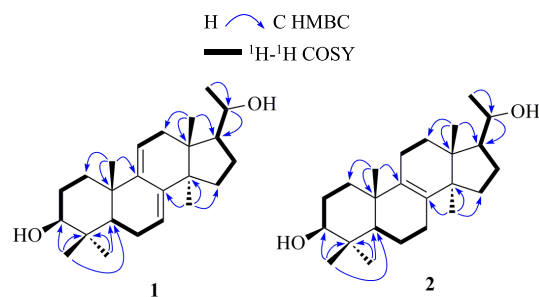


图 1 化合物 **1** 和 **2** 的 ^1H - ^1H COSY 和 HMBC 相关
Fig. 1 ^1H - ^1H COSY and key HMBC correlations of compounds **1** and **2**

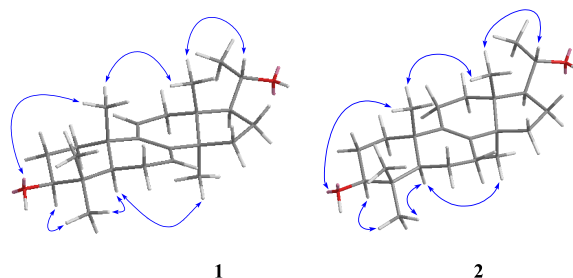


图 2 化合物 **1** 和 **2** 的 NOE 相关

Fig. 2 Key NOE correlations of compounds **1** and **2**

m)、2.32 (1H, m), δ_{C} 21.2、26.9, 结合 DEPT 谱中 2 个季碳 (烯碳) δ_{C} 135.1、134.3, 提示化合物 **2** 的 1 个双键被氢化, 且双键位于 C-8 和 C-9 位。这也通过 HR-ESI-MS 进一步确证, 给出准分子离子峰 m/z 383.292 6 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Na}$, 计算值 383.292 0), 比化合物 **1** 多了 2 个质量单位。将化合物 **2** 的 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 信号首次通过 HSQC、HMBC、DEPT 谱进行归属 (表 1)。因此, 鉴定化合物 **2** 为 4,4,14 α -三甲基孕甾-8-烯-3 β ,20 α -二醇^[4], 为新天然产物。结构见图 3。

化合物 **3**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 463.355 5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 463.355 2, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Na}$)。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.27 (1H, s, 28-OH), 4.66 (1H, s, H-29a), 4.56 (1H, s, H-29b), 3.77 (1H, d, $J=10.8$ Hz, H-28a), 3.34 (1H, d, $J=10.8$ Hz, H-28b), 2.45 (1H, m, H-19), 2.39 (2H, m, H-2), 1.66 (3H, s, H-30), 1.05 (3H, s, H-23), 1.04 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-24), 0.93 (3H, s, H-27), 0.90 (3H, s, H-25); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 39.6 (C-1), 34.1 (C-2), 218.3 (C-3), 47.3 (C-4), 54.9 (C-5), 19.6 (C-6), 33.5 (C-7), 40.9 (C-8), 49.7 (C-9), 36.8 (C-10), 21.3 (C-11), 25.2 (C-12), 37.4 (C-13), 42.7 (C-14), 27.0 (C-15), 29.1 (C-16), 47.7 (C-17), 48.6 (C-18), 47.7 (C-19), 150.4 (C-20), 29.7 (C-21), 33.9 (C-22),

表 1 化合物 1 和 2 的 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) 与 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz) 数据归属
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) and $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz) data of compounds 1 and 2

碳位	1 ^a		2 ^b	
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}
1	35.4	1.95 (1H, m), 1.30 (1H, m)	36.1	1.71 (1H, m), 1.20 (1H, m)
2	27.5	1.55 (2H, m)	28.6	1.88 (1H, m), 1.29 (1H, m)
3	76.8	3.00 (1H, m)	78.0	3.45 (1H, dd, $J = 9.3, 7.5$ Hz)
4	38.3		39.6	
5	48.9	0.96 (1H, dd, $J = 11.7, 4.1$ Hz)	50.9	1.19 (1H, dd, $J = 12.7, 2.1$ Hz)
6	22.6	2.11 (1H, m), 2.05 (1H, m)	18.7	1.77 (1H, m), 1.53 (1H, m)
7	120.5	5.48 (1H, d, $J = 6.2$ Hz)	26.9	2.04 (1H, m), 2.32 (1H, m)
8	145.8		135.1	
9	141.9		134.3	
10	37.0		37.4	
11	115.4	5.32 (1H, d, $J = 6.0$ Hz)	21.2	2.02 (2H, m)
12	36.3	2.08 (2H, m)	30.6	1.77 (1H, m), 1.65 (1H, m)
13	42.3		43.9	
14	49.9		50.1	
15	26.1	1.93 (2H, m)	31.2	1.62 (1H, m), 1.75 (1H, m)
16	31.0	1.37 (1H, m), 1.55 (1H, m)	27.2	1.30 (1H, m), 2.00 (1H, m)
17	53.1	1.66 (1H, m)	53.9	2.00 (1H, m)
18	15.9	0.47 (3H, s)	16.6	0.82 (3H, s)
19	22.6	0.89 (3H, s)	19.5	1.08 (3H, s)
20	68.8	3.41 (1H, m)	70.2	3.95 (1H, m)
21	23.8	1.06 (3H, d, $J = 6.1$ Hz)	24.8	1.45 (3H, d, $J = 6.1$ Hz)
22	28.3	0.89 (3H, s)	28.8	1.24 (3H, s)
23	16.1	0.76 (3H, s)	16.4	0.99 (3H, s)
24	25.4	0.82 (3H, s)	24.5	1.06 (3H, s)

^a 核磁数据测试溶剂为 DMSO- d_6 ; ^b 核磁测试溶剂为 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$

^a NMR data (δ) were measured in DMSO- d_6 ; ^b NMR data (δ) were measured in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$

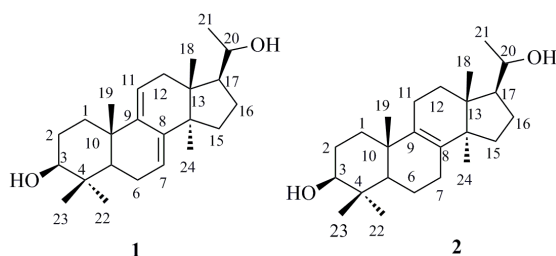


图 3 化合物 1 和 2 的结构

Fig. 3 Structures of compounds 1 and 2

26.6 (C-23), 21.0 (C-24), 15.9 (C-25), 15.8 (C-26), 14.7 (C-27), 60.5 (C-28), 109.7 (C-29), 19.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 3 为华木酮。

化合物 4: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 429.336 8 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{O}_3$, 计算值 429.336 9)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.52 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-7), 6.31 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-6), 5.26 (1H, dd, $J = 15.3,$

7.6 Hz, H-22), 5.18 (1H, dd, $J = 15.3, 8.3$ Hz, H-23), 4.37 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.95 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-28), 0.89 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-27), 0.85 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-26), 0.77 (3H, s, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 35.5 (C-1), 31.2 (C-2), 65.8 (C-3), 37.5 (C-4), 82.3 (C-5), 136.2 (C-6), 130.9 (C-7), 79.4 (C-8), 51.9 (C-9), 38.3 (C-10), 23.7 (C-11), 39.6 (C-12), 44.7 (C-13), 52.1 (C-14), 21.1 (C-15), 29.0 (C-16), 56.3 (C-17), 12.9 (C-18), 18.4 (C-19), 46.0 (C-20), 21.1 (C-21), 135.1 (C-22), 132.3 (C-23), 43.0 (C-24), 33.3 (C-25), 19.8 (C-26), 20.1 (C-27), 17.8 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 4 为过氧化麦角甾醇。

化合物 5: 白色针晶 (甲醇)。mp 285~286 $^{\circ}\text{C}$ 。HR-ESI-MS m/z : 457.368 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 457.368 2, $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}_3$)。10% 硫酸-乙醇显粉红色 (105 $^{\circ}\text{C}$)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.49 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-12), 3.46 (1H, dd, $J = 10.5, 6.0$ Hz, H-3), 2.63 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-18), 1.24 (3H, s, H-23), 1.19 (3H, s, H-24), 1.05 (3H, s, H-26), 1.02 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-30), 0.94 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-29), 0.89 (3H, s, H-25); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.4 (C-1), 28.2 (C-2), 78.2 (C-3), 39.1 (C-4), 55.9 (C-5), 18.8 (C-6), 33.6 (C-7), 40.0 (C-8), 48.1 (C-9), 37.3 (C-10), 23.9 (C-11), 125.7 (C-12), 139.3 (C-13), 42.5 (C-14), 28.7 (C-15), 24.9 (C-16), 48.1 (C-17), 53.6 (C-18), 39.5 (C-19), 39.4 (C-20), 31.1 (C-21), 37.5 (C-22), 28.8 (C-23), 16.6 (C-24), 17.4 (C-25), 17.5 (C-26), 23.7 (C-27), 179.9 (C-28), 15.6 (C-29), 21.4 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为熊果酸。

化合物 **6**: 白色针晶 (甲醇)。mp 280~282 °C。HR-ESI-MS m/z : 457.367 9 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 457.368 2, $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}_3$)。10% 硫酸-乙醇显粉红色 (105 °C)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.32 (1H, brs, H-12), 3.19 (1H, m, H-3), 2.78 (1H, m, H-18), 1.11 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-27), 0.89 (3H, s, H-25), 0.88 (3H, s, H-26), 0.75 (3H, s, H-23), 0.74 (3H, s, H-24); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 38.1 (C-1), 27.7 (C-2), 79.0 (C-3), 38.4 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.6 (C-7), 39.3 (C-8), 47.6 (C-9), 37.1 (C-10), 22.7 (C-11), 122.6 (C-12), 143.6 (C-13), 41.1 (C-14), 27.2 (C-15), 23.4 (C-16), 46.5 (C-17), 41.6 (C-18), 45.9 (C-19), 30.7 (C-20), 33.7 (C-21), 32.4 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 15.3 (C-25), 17.1 (C-26), 25.9 (C-27), 181.8 (C-28), 33.1 (C-29), 23.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为齐墩果酸。

化合物 **7**: 白色粉末。HR-EI-MS m/z : 470.339 1 $[\text{M}]^+$ (计算值 470.339 6, $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.23 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-3), 3.03 (2H, brs, H-11, 12), 2.30 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-18), 1.09 (3H, s, H-27), 1.05 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-30), 0.97 (6H, s, H-23, 29), 0.78 (3H, s, H-24); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 38.1 (C-1), 26.8 (C-2), 78.8 (C-3), 38.8 (C-4), 54.6 (C-5), 17.6 (C-6), 31.1 (C-7), 40.5 (C-8), 49.6 (C-9), 36.5 (C-10), 52.7 (C-11), 57.3 (C-12), 87.5 (C-13), 41.3 (C-14), 26.7 (C-15), 21.3 (C-16), 43.8 (C-17), 50.7

(C-18), 37.8 (C-19), 31.4 (C-20), 34.3 (C-21), 27.0 (C-22), 27.8 (C-23), 15.1 (C-24), 17.2 (C-25), 20.0 (C-26), 18.8 (C-27), 179.3 (C-28), 33.2 (C-29), 23.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 3 β -羟基-11 α ,12 α -环氧齐墩果-28,13 β -内酯。

化合物 **8**: 白色粉末。HR-ESI-MS m/z : 357.118 3 $[\text{M}-\text{H}]^-$ (计算值 357.118 6, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_9$)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.47 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3), 5.47 (1H, m, H-8), 5.42 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1), 5.24 (1H, dd, $J = 10.2, 2.1$ Hz, H-10a), 5.31 (1H, dd, $J = 17.1, 2.1$ Hz, H-10b), 4.49 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 4.35 (1H, m, H-7b), 4.26 (1H, m, H-7a), 3.67 (1H, dd, $J = 11.8, 5.9$ Hz, H-6'a), 3.41 (1H, dd, $J = 11.8, 4.4$ Hz, H-6'b), 3.00 (1H, m, H-5), 2.65 (1H, dd, $J = 8.1, 5.5$ Hz, H-9), 1.75 (1H, ddd, $J = 13.7, 4.6, 2.3$ Hz, H-6b), 1.50 (1H, ddd, $J = 26.0, 13.1, 4.3$ Hz, H-6a); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 95.6 (C-1), 151.4 (C-3), 104.8 (C-4), 26.7 (C-5), 24.2 (C-6), 67.6 (C-7), 132.3 (C-8), 41.5 (C-9), 120.3 (C-10), 164.6 (C-11), 98.0 (C-1'), 73.1 (C-2'), 77.3 (C-3'), 70.0 (C-4'), 76.4 (C-5'), 61.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为獐芽菜苷。

化合物 **9**: 白色针晶 (甲醇)。mp 221~222 °C。HR-ESI-MS m/z : 391.160 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值 391.160 4, $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_{10}$)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.37 (1H, s, H-3), 5.26 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-1), 4.64 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 4.03 (1H, m, H-7), 3.88 (1H, d, $J = 11.9$ Hz, H-6'a), 3.64 (1H, m, H-6'b), 2.21 (1H, m, H-9), 3.01 (1H, m, H-5), 1.86 (1H, m, H-8), 1.08 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 97.7 (C-1), 152.1 (C-3), 114.0 (C-4), 32.2 (C-5), 42.7 (C-6), 74.7 (C-7), 42.2 (C-8), 46.5 (C-9), 13.4 (C-10), 169.5 (C-11), 51.6 (OCH₃), 100.1 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[11-12], 故鉴定化合物 **9** 为马钱子苷。

化合物 **10**: 白色针晶 (丙酮)。mp 119~120 °C。HR-EI-MS m/z : 226.084 3 $[\text{M}]^+$ (计算值 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$, 226.084 1)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.39 (1H, s, H-3), 5.77 (1H, t, $J = 1.9$ Hz, H-6), 4.87 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-7), 4.22 (1H, q, $J = 6.5$ Hz, H-9), 3.68 (3H, s, H-13), 2.94 (1H, m, H-5), 2.28 (1H, dd, $J = 10.7, 13.9$ Hz, H-6), 1.77 (1H, m, H-10), 1.54 (1H,

m, H-6), 1.28 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3COCD_3) δ : 92.6 (C-1), 150.3 (C-3), 113.6 (C-4), 22.8 (C-5), 35.4 (C-6), 88.6 (C-7), 69.6 (C-9), 32.8 (C-10), 18.8 (C-11), 166.6 (C-12), 51.4 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为脱水莫诺昔元。

参考文献

- [1] 唐闻闻, 曾 佳, 王艺纯, 等. 小驳骨的化学成分与药理作用研究进展 [J]. 医药导报, 2014, 33(4): 477-480.
- [2] 江秀娟, 陈燕霞, 梁华伦, 等. 小驳骨 HPLC 指纹图谱的初步研究 [J]. 广东药学院学报, 2014, 30(2): 190-193.
- [3] Lu S M, Zhang G L. Alkaloids from *Gendarussa vulgaris* Nees [J]. *Nat Prod Res*, 2008, 22(18): 1610-1613.
- [4] Fetizon M, Kakis F J, Ignatoliou-Ragoussis V. A convenient new procedure for the oxidative cleavage of the bile acid and lanosterol side chains [J]. *Tetrahedron*, 1974, 30(22): 3981-3989.
- [5] Liu M C, Yang S J, Jin L H, *et al.* Chemical constituents of the ethyl acetate extract of *Belamcanda chinensis* (L.) DC roots and their antitumor activities [J]. *Molecules*, 2012, 17(5): 6156-6169.
- [6] Fangkrathok N, Sripanidkulchai B, Umehara K, *et al.* Bioactive ergostanoids and a new polyhydroxyoctane from *Lentinus polychrous* mycelia and their inhibitory effects on E2-enhanced cell proliferation of T47D cells [J]. *Nat Prod Res*, 2013, 27(18): 1611-1619.
- [7] 张 扩, 赵 明, 王美娇, 等. 细叶杜香叶中三萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(6): 1250-1254.
- [8] 舒任庚, 蔡 慧, 王晓敏, 等. 连钱草化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(20): 4215-4218.
- [9] Abdel-Monem A R, Kandil Z A, Abdel-Naim A B, *et al.* A new triterpene and protective effect of *Periploca somaliensis* Browicz fruits against CCl₄-induced injury on human hepatoma cell line (Huh7) [J]. *Nat Prod Res*, 2015, 29(5): 423-429.
- [10] 朱全飞, 李 萍, 胡娟娟, 等. 西藏胡黄连中 1 个新的裂环烯醚萜苷类成分 [J]. 中草药, 2013, 44(23): 3260-3263.
- [11] 姚彩云, 缪剑华, 蒲祖怡, 等. 水忍冬藤茎化学成分的研究 [J]. 中草药, 2014, 45(17): 2431-2436.
- [12] 张隽荣, 井宇星, 赵佳文, 等. 藏药匙叶翼首草化学成分研究 [J]. 医药导报, 2019, 38(4): 445-451.
- [13] 徐丽珍, 李慧颖, 田 磊, 等. 山茱萸化学成分研究 [J]. 中草药, 1995, 26(2): 62-65.