

白桦树皮化学成分研究

赵明^{1,2}, 赵英楠¹, 李军¹, 时志春¹, 王金兰¹, 王丹¹, 张树军¹

1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

2. 黑龙江省工业大麻加工技术创新中心, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要: **目的** 研究白桦树 *Betula platyphylla* 树皮的化学成分。**方法** 采用硅胶柱色谱及 HPLC 等色谱技术进行分离纯化, 通过理化性质与波谱数据分析鉴定结构。**结果** 从白桦树皮的二氯甲烷萃取物中分离得到 20 个单体化合物, 分别为 3-羰基-24-亚甲基环阿尔廷烷 (1)、谷甾酮 (2)、3 β -乙酰基齐墩果酸 (3)、羽扇豆醇 (4)、柠黄醇 (5)、桦木醛 (6)、3 β -乙酰氧基-11 α ,12 α -环氧齐墩果烷-13 β ,28-内酯 (7)、齐墩果酸 (8)、高根二醇 (9)、3-羟基-1,7-双 (4-羟基苯基)-庚烷 (10)、 β -谷甾醇 (11)、3 β ,20-二羟基羽扇豆烷 (12)、3 β -O-咖啡酸桦木醇酯 (13)、柏拉图酸 (14)、3 β ,12 α -二羟基-齐墩果酸-13 β ,28-内酯 (15)、30-去甲羽扇豆烷-3 β ,28-二醇-20-酮 (16)、桦木酸 (17)、桦木醇 (18)、1,7-双 (4-羟基苯基)-庚烷-4-烯-3-酮 (19)、5-羟基-1,7-双 (4-羟基苯基)-庚烷-3-酮 (20)。**结论** 化合物 1、5、7、14~16 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 12 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 白桦树; 三萜; 甾体; 二芳基庚烷; 3-羰基-24-亚甲基环阿尔廷烷; 柠黄醇

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2020)16-4117-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.16.003

Chemical constituents from barks of *Betula platyphylla*

ZHAO Ming^{1,2}, ZHAO Ying-nan¹, LI Jun¹, SHI Zhi-chun¹, WANG Jin-lan¹, WANG Dan¹, ZHANG Shu-jun¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

2. Heilongjiang Industrial Hemp Processing Technology Innovation Center, Qiqihar 161006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the barks of *Betula platyphylla*. **Methods** The chemical constituents were isolated by silica gel column chromatography and HPLC, and its structure were identified by their spectral data and physicochemical properties analysis. **Results** A total of 20 compounds were isolated from *B. platyphylla*, which were identified as 3-oxo-24-methylenecycloartan (1), sitosterone (2), 3 β -acetyl oleanolic acid (3), lupeol (4), citrostadienol (5), betulinaldehyde (6), 3 β -acetoxyl-11 α ,12 α -epoxy-oleanan-13 β ,28-olide (7), oleanolic acid (8), erythrodiol (9), 3-hydroxy-1,7-bis(4',4''-dihydroxyphenyl)-heptane (10), β -sitosterol (11), 3 β ,20-dihydroxylupane (12), 3 β -O-caffeoyl-betulin (13), platanic acid (14), 3 β ,12 α -dihydroxyoleanan-13 β ,28-olide (15), 30-norlupane-3 β ,28-diol-20-one (16), betulinic acid (17), betulin (18), 1,7-bis (4',4''-dihydroxyphenyl)-hept-4-ene-3-one (19), and 5-hydroxy-1,7-bis (4',4''-dihydroxyphenyl)-hept-3-one (20). **Conclusion** Compounds 1, 5, 7, 12, 14—16 are isolated from *B. platyphylla* for the first time, and compounds 1, 5, 7, 14—16 are isolated from *betula* genus for the first time.

Key words: *Betula platyphylla* Suk; triterpenoid; steroidal; diarylheptanoids; 3-oxo-24-methylenecycloartan; citrostadienol

白桦 *Betula platyphylla* Suk. 为桦木科桦木属落叶乔木, 其树皮白色光滑, 在我国东北、西北分布广泛^[1]。《本草纲目》记载, 白桦树皮可用于治疗黄疸、痢疾、疥疮等疾病。近年来人们对白桦树皮进行了广泛的研究, 结果表明其提取物具有抗菌、抗病毒、抗肿瘤、调脂、利胆和保肝等作用^[2]。为进一步开发研究白桦树皮资源, 本研究对白桦树皮

甲醇提取液二氯甲烷萃取物的化学成分进行了研究, 从中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为 3-羰基-24-亚甲基环阿尔廷烷 (3-oxo-24-methylenecycloartan, 1)、谷甾酮 (sitosterone, 2)、3 β -乙酰基齐墩果酸 (3 β -acetyl oleanolic acid, 3)、羽扇豆醇 (lupeol, 4)、柠黄醇 (citraostadienol, 5)、桦木醛 (betulinaldehyde, 6)、3 β -乙酰氧基-11 α ,12 α -环氧

收稿日期: 2020-01-19

基金项目: 黑龙江省属高等学校基本科研业务费项目 (YSTSXK201808); 齐齐哈尔大学研究生创新科研项目 (YJSCX2019027)

作者简介: 赵明 (1974—), 男, 博士, 教授, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: qqhrzhaoming@163.com

齐墩果烷-13 β ,28-内酯 (3 β -acetoxyl-11 α ,12 α -epoxy-oleanan-13 β ,28-olide, **7**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **8**)、高根二醇 (erythrodiol, **9**)、3-羟基-1,7-双(4-羟基苯基)-庚烷 [3-hydroxy-1,7-bis (4',4''-dihydroxyphenyl)-heptane, **10**]、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **11**)、3 β ,20-二羟基羽扇豆烷 (3 β ,20-dihydroxylupane, **12**)、3 β -O-咖啡酸桦木醇酯 (3 β -O-caffeoyl-betulin, **13**)、柏拉图酸 (platanic acid, **14**)、3 β ,12 α -二羟基-齐墩果酸-13 β ,28-内酯 (3 β ,12 α -dihydroxyoleanan-13 β ,28-olide, **15**)、30-去甲羽扇豆烷-3 β ,28-二醇-20-酮 (30-norlupane-3 β ,28-diol-20-one, **16**)、桦木酸 (betulinic acid, **17**)、桦木醇 (betulin, **18**)、1,7-双(4-羟基苯基)-庚烷-4-烯-3-酮 [1,7-bis (4',4''-dihydroxyphenyl)-hept-4-ene-3-one, **19**]、5-羟基-1,7-双(4-羟基苯基)-庚烷-3-酮 [5-hydroxy-1,7-bis (4',4''-dihydroxyphenyl)-hept-3-one, **20**]。其中, 化合物 **1**、**5**、**7**、**14**~**16** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **12** 为首次从该植物中分离得到。

1 材料与仪器

X-6 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); Bruker AV-600 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司, TMS 为内标); 半制备高压液相色谱仪 (日本日立公司, LC-6AD 泵, Shodex RI SE-61 视差折光检测器); PREP-SIL (250 mm \times 10 mm, 5 μ m) 不锈钢色谱柱; PREP-ODS (250 mm \times 10 mm, 5 μ m) 不锈钢色谱柱; 柱色谱用硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; 薄层色谱硅胶板为烟台化工厂产品; 有机溶剂为国药集团上海试剂厂产品, 其他试剂为分析纯。

白桦树皮于 2018 年 4 月采自齐齐哈尔市克山林场, 切碎后室内阴干, 经齐齐哈尔大学张树军教授鉴定为白桦树 *Betula platyphylla* Suk.。标本 (BPS-201804) 保存于齐齐哈尔大学天然产物研究室。

2 提取与分离

干燥的白桦树皮 4.7 kg, 用甲醇 26 L 室温浸泡 3 d 后滤过, 重复 3 次, 合并甲醇浸提液浓缩至小体积加水混悬, 依次用二氯甲烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取 4 次, 合并相同溶剂萃取液并减压浓缩至恒定质量, 得到二氯甲烷萃取物 136.0 g、醋酸乙酯萃取物 134.8 g、正丁醇萃取物 89.9 g。

取二氯甲烷萃取物 30.0 g, 用硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 9:1 (3.3 L)、6:4 (5.5 L)、3:7 (3.5 L)、0:1 (4.2 L), 醋酸乙酯-甲醇 6:4

(3.5 L) 洗脱, 经 TLC 检测合并相同流分, 浓缩得到 12 个组分 (F1~F12)。F3 (483.7 mg) 用正相高效液相色谱分离 (正己烷-醋酸乙酯 95:5, 体积流量 4 mL/min) 得化合物 **1** (7.8 mg, t_R =24.65 min)。F5 (5.25 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 9:1 (3.0 L)、7:3 (2.0 L)、0:1 (2.0 L) 洗脱, 经 TLC 检测合并相同流分, 浓缩得到 17 个组分 (F5-1~F5-17)。F5-7 (907.8 mg) 经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 9:1 (2.0 L)、7:3 (1.5 L)、0:1 (0.5 L) 洗脱, 经 TLC 检测合并相同流分, 浓缩得到 7 个组分 (F5-7-1~F5-7-3)。F5-7-3 (483.7 mg) 用正相高效液相色谱分离 (正己烷-醋酸乙酯 95:5, 体积流量 4 mL/min) 得到化合物 **2** (4.2 mg, t_R =28.37 min)、**3** (4.7 mg, t_R =38.66 min)。F5-10 (576.5 mg) 用正相高效液相色谱分离 (正己烷-醋酸乙酯 95:5, 体积流量 4 mL/min) 得化合物 **4** (2.0 mg, t_R =11.53 min)、**5** (4.9 mg, t_R =14.86 min)、**6** (2.1 mg, t_R =17.31 min)、**7** (2.0 mg, t_R =19.57 min)。F6 (3.0 g) 用正相高效液相色谱分离 (正己烷-醋酸乙酯 75:25, 体积流量 4 mL/min) 得到化合物 **8** (1.9 mg, t_R =9.43 min)、**9** (10.3 mg, t_R =12.94 min)、**10** (1.7 mg, t_R =47.85 min)。F8 (3.20 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用正己烷-醋酸乙酯 8:2 (3.7 L)、6:4 (2.5 L)、0:1 (2.0 L) 洗脱, 经 TLC 检测合并相同流分, 浓缩得到 18 个组分 (F8-1~F8-18)。F8-5 (20.5 mg) 用正相高效液相色谱分离 (正己烷-醋酸乙酯 85:15, 体积流量 4 mL/min) 得到化合物 **11** (2.2 mg, t_R =19.83 min)。F8-10 (45.3 mg) 用正相高效液相色谱分离 (正己烷-醋酸乙酯 75:25, 体积流量 4 mL/min) 得到化合物 **12** (8.7 mg, t_R =19.75 min)。F8-13 (168.3 mg) 用反相高效液相色谱分离 (流动相: 甲醇-水=9:1, 体积流量 4 mL/min) 得到化合物 **13** (2.6 mg, t_R =13.59 min)。F8-14 (140.0 mg) 用正相高效液相色谱分离 (正己烷-醋酸乙酯 7:3, 体积流量 4 mL/min) 得到化合物 **14** (2.7 mg, t_R =22.59 min)、**15** (6 mg, t_R =34.28 min)、**16** (6.0 mg, t_R =53.46 min)。F10 (1.9 g) 用正相高效液相色谱分离 (正己烷-醋酸乙酯 6:4, 体积流量 4 mL/min) 得化合物 **17** (1.9 mg, t_R =4.98 min)、**18** (10.3 mg, t_R =6.05 min)、**19** (1.7 mg, t_R =7.76 min)、**20** (1.1 mg, t_R =9.16 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, mp 104~106 $^{\circ}$ C; 1 H-NMR

(600 MHz, CDCl₃) δ : 4.72 (1H, brs, H-31a), 4.67 (1H, brs, H-31b), 1.10 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, d, $J = 5.2$ Hz, H-27), 1.02 (3H, d, $J = 5.2$ Hz, H-26), 1.00 (3H, s, H-18), 0.91 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, H-21); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 216.7 (C-3), 156.9 (C-24), 106.0 (C-31), 52.3 (C-17), 50.2 (C-4), 48.7 (C-14), 48.4 (C-5), 47.9 (C-8), 45.3 (C-13), 37.5 (C-2), 36.1 (C-20), 35.6 (C-22), 34.9 (C-15), 33.8 (C-25), 33.4 (C-1), 32.8 (C-12), 31.3 (C-23), 29.6 (C-19), 28.2 (C-7), 26.7 (C-11), 26.0 (C-10), 25.9 (C-16), 22.2 (C-29), 22.0 (C-27), 21.9 (C-26), 21.5 (C-6), 21.1 (C-9), 20.8 (C-28), 19.3 (C-30), 18.3 (C-21), 18.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为 3-羧基-24-亚甲基环阿尔廷烷。

化合物 **2**: 无色针晶 (正己烷-醋酸乙酯), mp 76~79 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.72 (1H, brs, H-3), 1.17 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.85 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-29), 0.83 (3H, brs, H-27), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.71 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 199.6 (C-3), 171.7 (C-5), 123.7 (C-4), 56.0 (C-17), 55.9 (C-14), 53.8 (C-9), 45.8 (C-24), 42.4 (C-13), 39.5 (C-12), 38.6 (C-10), 36.1 (C-8), 36.1 (C-20), 35.7 (C-1), 34.0 (C-7), 34.0 (C-22), 32.0 (C-2), 31.4 (C-6), 29.1 (C-23), 28.2 (C-16), 26.1 (C-25), 24.2 (C-15), 23.1 (C-28), 21.0 (C-11), 19.8 (C-27), 19.0 (C-19), 18.7 (C-21), 17.4 (C-26), 12.0 (C-18), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为谷甾酮。

化合物 **3**: 白色针晶 (氯仿-甲醇), mp 258~260 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.29 (1H, brs, H-12), 4.49 (1H, dd, $J = 11.6, 5.4$ Hz, H-3), 2.82 (1H, dd, $J = 13.2, 3.6$ Hz, H-18), 2.05 (3H, s, H-2'), 1.13 (3H, s, H-27), 0.94 (3H, s, H-25), 0.93 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, s, H-24), 0.85 (3H, s, H-23), 0.76 (3H, s, H-26); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 183.0 (C-28), 171.0 (C-1'), 143.5 (C-13), 122.6 (C-12), 80.8 (C-3), 55.2 (C-5), 47.5 (C-9), 46.5 (C-17), 45.8 (C-19), 41.5 (C-14), 41.0 (C-18), 39.2 (C-8), 38.0 (C-1), 37.6 (C-4), 36.9 (C-10), 33.7 (C-7), 33.0 (C-21), 32.5 (C-29), 32.3 (C-22), 30.6 (C-20), 28.0 (C-23), 27.6 (C-15), 25.8 (C-27), 23.5 (C-16), 23.4 (C-30), 23.3 (C-2), 22.9 (C-11), 21.2 (C-2'), 18.1

(C-6), 17.0 (C-26), 16.6 (C-24), 15.5 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 3 β -乙酰基齐墩果酸。

化合物 **4**: 白色粉末, mp 173~175 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.69 (1H, brs, H-29a), 4.57 (1H, brs, H-29b), 3.19 (1H, dd, $J = 11.4, 4.8$ Hz, H-3), 1.68 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-27), 0.83 (3H, s, H-25), 0.79 (3H, s, H-28), 0.76 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 151.0 (C-20), 109.3 (C-29), 79.1 (C-3), 55.4 (C-5), 50.6 (C-9), 48.3 (C-18), 48.0 (C-19), 43.1 (C-17), 42.8 (C-14), 40.9 (C-8), 40.0 (C-22), 38.9 (C-4), 38.8 (C-1), 38.0 (C-13), 37.2 (C-10), 35.7 (C-16), 34.3 (C-7), 29.9 (C-21), 28.0 (C-23), 27.5 (C-2), 27.4 (C-15), 25.2 (C-12), 20.9 (C-11), 19.4 (C-30), 18.3 (C-6), 18.2 (C-28), 16.3 (C-25), 16.0 (C-26), 15.5 (C-24), 14.6 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为羽扇豆醇。

化合物 **5**: 白色粉末, mp 124~126 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.19 (1H, dd, $J = 6.0, 1.5$ Hz, H-7), 5.13 (1H, q, $J = 6.8$ Hz, H-28), 3.14 (1H, dt, $J = 12.0, 3.5$ Hz, H-3), 2.84 (1H, m, H-25), 1.58 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-29), 0.99 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-4), 0.98 (6H, d, $J = 7.2$ Hz, H-26, 27), 0.97 (3H, d, $J = 4.8$ Hz, H-30), 0.84 (3H, s, H-19), 0.57 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 145.8 (C-24), 139.2 (C-8), 117.5 (C-7), 116.5 (C-28), 76.2 (C-3), 56.0 (C-17), 55.0 (C-14), 49.7 (C-9), 46.7 (C-5), 43.4 (C-13), 40.3 (C-4), 39.5 (C-12), 37.0 (C-1), 36.6 (C-20), 35.9 (C-22), 34.9 (C-10), 31.0 (C-2), 28.6 (C-25), 28.0 (C-23), 27.9 (C-16), 26.6 (C-6), 22.9 (C-15), 21.4 (C-11), 21.1 (C-26), 21.0 (C-27), 18.9 (C-21), 15.2 (C-30), 14.2 (C-19), 12.8 (C-29), 11.9 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为柠檬醇。

化合物 **6**: 白色粉末, mp 192~193 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 9.68 (1H, s, H-28), 4.76 (1H, brs, H-29a), 4.63 (1H, brs, H-29b), 3.18 (1H, dd, $J = 11.5, 4.7$ Hz, H-3), 2.87 (1H, m, H-19), 1.69 (3H, s, H-30), 0.98 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-26), 0.91 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-25), 0.75 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 206.7 (C-28), 149.7 (C-20), 110.1 (C-29), 79.0 (C-3), 59.3 (C-17), 55.3

(C-5), 50.4 (C-9), 48.0 (C-18), 47.5 (C-19), 42.5 (C-14), 40.8 (C-8), 38.8 (C-4), 38.7 (C-1), 38.7 (C-13), 37.1 (C-10), 34.3 (C-7), 33.2 (C-22), 29.8 (C-21), 29.2 (C-15), 28.8 (C-16), 27.9 (C-23), 27.4 (C-2), 25.5 (C-12), 20.7 (C-11), 19.0 (C-30), 18.2 (C-6), 16.1 (C-26), 15.9 (C-25), 15.3 (C-24), 14.2 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为桦木醛。

化合物 **7**: 无色粉末, mp 295~296 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.53 (1H, dd, *J* = 11.0, 5.5 Hz, H-3), 3.03 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-12), 3.01 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-11), 2.31 (1H, dd, *J* = 14.0, 3.5 Hz, H-18), 2.06 (3H, s, H-2'), 1.09 (3H, s, H-26), 1.06 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, s, H-25), 0.98 (3H, s, H-29), 0.92 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 179.4 (C-28), 170.9 (C-1'), 87.5 (C-13), 80.4 (C-3), 57.0 (C-12), 54.6 (C-5), 52.6 (C-11), 50.6 (C-9), 49.6 (C-18), 43.8 (C-17), 41.3 (C-8), 40.5 (C-14), 37.8 (C-1), 37.8 (C-19), 37.7 (C-4), 36.4 (C-10), 34.3 (C-21), 33.2 (C-29), 31.4 (C-20), 31.0 (C-7), 27.7 (C-23), 27.0 (C-15), 26.7 (C-22), 23.6 (C-30), 23.1 (C-2), 21.3 (C-16), 21.2 (C-2'), 20.0 (C-26), 18.8 (C-27), 17.4 (C-6), 17.2 (C-25), 16.2 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 3β-乙酰氧基-11α,12α-环氧齐墩果烷-13β,28-内酯。

化合物 **8**: 白色粉末, mp 259~263 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 5.29 (1H, brs, H-12), 3.22 (1H, dd, *J* = 11.4, 4.8 Hz, H-3), 2.82 (1H, dd, *J* = 13.2, 3.6 Hz, H-18), 1.27 (3H, s, H-27), 1.15 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-29), 0.94 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-24), 0.79 (3H, s, H-23), 0.77 (3H, s, H-26); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 183.4 (C-28), 143.6 (C-13), 122.6 (C-12), 79.0 (C-3), 55.2 (C-5), 47.6 (C-9), 46.5 (C-17), 45.9 (C-19), 41.6 (C-14), 40.9 (C-18), 39.3 (C-8), 38.7 (C-4), 38.4 (C-1), 37.1 (C-10), 33.8 (C-29), 33.1 (C-7), 32.6 (C-21), 32.4 (C-22), 30.7 (C-20), 28.1 (C-23), 27.7 (C-15), 27.2 (C-2), 25.9 (C-27), 23.6 (C-16), 23.4 (C-30), 22.9 (C-11), 18.3 (C-6), 17.1 (C-26), 15.5 (C-24), 15.3 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为齐墩果酸。

化合物 **9**: 白色粉末, mp 180~182 °C; ¹H-NMR

(600 MHz, CDCl₃) δ: 5.19 (1H, t, *J* = 3.4, H-12), 3.56 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-28a), 3.22 (1H, m, H-3), 3.21 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-28b), 1.16 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-24), 0.93 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, s, H-29), 0.86 (3H, s, H-26), 0.78 (3H, s, H-25); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 144.2 (C-13), 122.4 (C-12), 79.0 (C-3), 69.7 (C-28), 55.3 (C-5), 47.6 (C-9), 46.5 (C-19), 42.3 (C-18), 41.7 (C-14), 39.8 (C-8), 38.8 (C-1), 38.6 (C-4), 36.9 (C-10), 36.9 (C-17), 34.1 (C-21), 33.2 (C-29), 32.7 (C-7), 31.0 (C-22), 30.9 (C-20), 28.1 (C-23), 27.2 (C-2), 25.9 (C-27), 25.5 (C-15), 23.6 (C-30), 23.5 (C-11), 22.1 (C-16), 18.7 (C-6), 16.7 (C-26), 15.6 (C-24), 15.4 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为高根二醇。

化合物 **10**: 无色粉末, mp 112~114 °C, [α]_D²⁵ -10.9° (*c* 0.08, MeOH); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.05 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-2'', 6''), 7.03 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-2', 6'), 6.75 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-3'', 5''), 6.74 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-3', 5'), 3.60 (1H, m, H-3), 2.73~2.55 (4H, m, H-1, 7), 1.80~1.30 (8H, m, H-2, 4, 5, 6); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 153.6 (C-4'), 153.5 (C-4''), 134.8 (C-1'), 134.3 (C-1''), 129.5 (C-2'), 129.5 (C-2''), 129.4 (C-6'), 129.4 (C-6''), 115.2 (C-3'), 115.2 (C-3''), 115.1 (C-5'), 115.1 (C-5''), 71.3 (C-3), 39.3 (C-2), 37.4 (C-4), 34.9 (C-7), 31.7 (C-6), 31.1 (C-1), 25.2 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 3-羟基-1,7-双(4-羟基苯基)-庚烷。

化合物 **11**: 白色针晶(氯仿), mp 135~136 °C; 薄层喷硫酸-乙醇溶液加热显紫红色, 不同的薄层展开剂展开, 与 β-谷甾醇对照品比较, 其 R_f 值一致, 故鉴定化合物 **11** 为 β-谷甾醇。

化合物 **12**: 白色针晶(醋酸乙酯), mp 174~177 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 3.18 (1H, dd, *J* = 10.8, 4.5 Hz, H-3), 1.22 (3H, s, H-30), 1.12 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-23), 0.95 (3H, s, H-27), 0.84 (3H, s, H-25), 0.81 (3H, s, H-28), 0.76 (3H, s, H-24), 0.69 (1H, m, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 79.0 (C-3), 73.5 (C-20), 55.2 (C-5), 50.3 (C-9), 49.9 (C-18), 48.3 (C-19), 44.6 (C-17), 43.5 (C-14), 41.3 (C-8), 40.2 (C-22), 38.8 (C-4), 38.7 (C-13), 37.4 (C-1), 37.1 (C-10), 35.5 (C-16), 34.5 (C-7), 31.5 (C-29), 29.1 (C-30), 28.7 (C-21), 27.9

(C-23), 27.5 (C-2), 27.4 (C-15), 24.8 (C-12), 20.3 (C-11), 19.2 (C-6), 18.3 (C-28), 16.1 (C-25), 16.1 (C-26), 15.4 (C-24), 14.8 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为 3 β ,20-二羟基羽扇豆烷。

化合物 **13**: 白色粉末, mp 213~215 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.56 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-7'), 7.10 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-2'), 7.02 (1H, dd, J = 8.4, 1.2 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.27 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-8'), 4.68 (1H, brs, H-29a), 4.59 (1H, brs, H-29b), 4.61 (1H, m, H-3), 3.81 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-28a), 3.35 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-28b), 2.40 (1H, m, H-19), 1.69 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-27), 0.91 (3H, s, H-24), 0.89 (3H, s, H-23), 0.88 (3H, s, H-25); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 167.5 (C-9'), 150.4 (C-20), 146.2 (C-4'), 144.4 (C-7'), 143.8 (C-3'), 127.8 (C-1'), 122.4 (C-6'), 116.4 (C-8'), 115.5 (C-2'), 114.4 (C-5'), 109.8 (C-29), 81.2 (C-3), 60.7 (C-28), 55.4 (C-5), 50.3 (C-9), 48.8 (C-18), 47.7 (C-19), 47.7 (C-17), 42.8 (C-14), 40.9 (C-8), 38.4 (C-1), 38.1 (C-4), 37.3 (C-13), 37.1 (C-10), 34.2 (C-7), 33.9 (C-22), 29.7 (C-21), 29.2 (C-16), 28.0 (C-23), 27.0 (C-15), 25.2 (C-12), 23.8 (C-2), 20.9 (C-11), 19.0 (C-30), 18.2 (C-6), 16.7 (C-24), 16.2 (C-25), 16.0 (C-26), 14.8 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为 3 β -O-咖啡酸桉木醇酯。

化合物 **14**: 无色针晶 (氯仿-甲醇), mp 225~229 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 3.25 (1H, dt, J = 11.2, 4.9 Hz, H-19), 3.20 (1H, dd, J = 11.5, 4.6 Hz, H-3), 2.18 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-24), 0.97 (3H, s, H-25), 0.91 (3H, s, H-26), 0.82 (3H, s, H-23), 0.75 (3H, s, H-27); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 212.2 (C-20), 179.6 (C-28), 78.9 (C-3), 56.1 (C-17), 55.3 (C-5), 51.1 (C-19), 50.4 (C-9), 49.2 (C-18), 42.3 (C-14), 40.6 (C-8), 38.9 (C-4), 38.7 (C-1), 37.5 (C-13), 37.2 (C-10), 36.7 (C-22), 34.2 (C-7), 31.5 (C-16), 30.2 (C-15), 29.7 (C-29), 28.3 (C-21), 28.0 (C-23), 27.4 (C-2), 27.2 (C-12), 20.9 (C-11), 18.3 (C-6), 16.1 (C-24), 16.0 (C-25), 15.4 (C-26), 14.7 (C-27)。以上数据与文献中报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为 柏拉图酸。

化合物 **15**: 无色粉末, mp 239~242 °C;

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 3.89 (1H, brs, H-12), 3.23 (1H, dd, J = 11.5, 4.6 Hz, H-3), 1.31 (3H, s, H-27), 1.15 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-23), 0.99 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, s, H-25), 0.78 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 179.9 (C-28), 90.5 (C-13), 78.8 (C-3), 76.4 (C-12), 55.2 (C-5), 51.1 (C-18), 44.7 (C-17), 44.6 (C-9), 42.3 (C-14), 42.1 (C-8), 39.4 (C-19), 38.9 (C-4), 38.8 (C-1), 36.4 (C-10), 34.1 (C-21), 34.0 (C-7), 33.3 (C-29), 31.6 (C-20), 28.8 (C-11), 28.0 (C-15), 28.0 (C-23), 27.5 (C-2), 27.2 (C-22), 23.9 (C-30), 21.2 (C-16), 18.6 (C-27), 18.5 (C-26), 17.7 (C-6), 16.3 (C-25), 15.4 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为 3 β ,12 α -二羟基-齐墩果酸-13 β ,28-内酯。

化合物 **16**: 白色粉末, mp 198~200 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 3.78 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-28a), 3.24 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-28b), 3.19 (1H, dd, J = 11.7, 4.6 Hz, H-3), 2.60 (1H, dt, J = 11.3, 5.9 Hz, H-19), 2.16 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-25), 0.76 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 212.2 (C-20), 78.9 (C-3), 60.6 (C-28), 55.2 (C-5), 52.1 (C-19), 50.2 (C-9), 49.6 (C-18), 47.8 (C-17), 42.6 (C-14), 40.8 (C-8), 38.9 (C-4), 38.7 (C-1), 37.2 (C-10), 36.2 (C-13), 34.2 (C-7), 33.9 (C-22), 29.4 (C-29), 28.9 (C-16), 28.0 (C-23), 27.7 (C-21), 27.4 (C-2), 27.3 (C-12), 27.0 (C-15), 20.8 (C-11), 18.3 (C-6), 16.1 (C-25), 15.9 (C-26), 15.4 (C-24), 14.7 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **16** 为 30-去甲羽扇豆烷-3 β ,28-二醇-20-酮。

化合物 **17**: 白色针晶 (甲醇), mp 285~287 °C。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.03 (1H, brs, 28-OH), 4.69 (1H, brs, H-29a), 4.56 (1H, brs, H-29b), 4.22 (1H, brd, J = 9.2 Hz, H-3), 2.95 (1H, m, H-19), 1.64 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-27), 0.87 (3H, s, H-26), 0.86 (3H, s, H-23), 0.76 (3H, s, H-25), 0.65 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.7 (C-28), 150.8 (C-20), 110.1 (C-29), 77.3 (C-3), 55.9 (C-17), 55.3 (C-5), 50.4 (C-9), 49.0 (C-19), 47.1 (C-18), 42.5 (C-14), 40.7 (C-8), 39.0 (C-1), 38.7 (C-4), 38.1 (C-13), 37.2 (C-10), 36.8 (C-22), 34.4

(C-7), 32.2 (C-16), 30.6 (C-15), 29.7 (C-21), 28.6 (C-23), 27.6 (C-2), 25.6 (C-12), 20.9 (C-11), 19.4 (C-30), 18.4 (C-6), 16.4 (C-25), 16.3 (C-26), 16.2 (C-24), 14.9 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **17** 为桦木酸。

化合物 **18**: 白色粉末, mp 213~216 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.68 (1H, brs, H-29a), 4.58 (1H, brs, H-29b), 3.81 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-28a), 3.34 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-28b), 3.19 (1H, dd, *J* = 11.4, 4.7 Hz, H-3), 2.39 (1H, m, H-19), 1.68 (3H, s, H-30), 1.02 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-25), 0.76 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 150.5 (C-20), 109.7 (C-29), 79.0 (C-3), 60.6 (C-28), 55.3 (C-5), 50.4 (C-9), 48.8 (C-19), 47.8 (C-18), 47.8 (C-17), 42.7 (C-14), 40.9 (C-8), 38.9 (C-4), 38.7 (C-1), 37.3 (C-10), 37.2 (C-13), 34.2 (C-7), 34.0 (C-22), 29.8 (C-21), 29.2 (C-16), 28.0 (C-23), 27.4 (C-2), 27.0 (C-15), 25.2 (C-12), 20.8 (C-11), 19.1 (C-30), 18.3 (C-6), 16.1 (C-26), 16.0 (C-25), 15.4 (C-24), 14.7 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **18** 为桦木醇。

化合物 **19**: 无色粉末, mp 161~165 °C; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.02 (2H, brd, *J* = 8.4 Hz, H-2'', 6''), 7.00 (2H, brd, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.82 (1H, dt, *J* = 15.6, 7.2 Hz, H-5), 6.74 (2H, brd, *J* = 8.4 Hz, H-3'', 5''), 6.73 (2H, brd, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.08 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-4), 2.79~2.86 (4H, m, H-1, 7), 2.69 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-2), 2.48 (2H, dt, *J* = 7.8, 7.2 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 200.1 (C-3), 153.9 (C-4''), 153.8 (C-4'), 146.7 (C-5), 133.2 (C-1''), 132.7 (C-1'), 130.7 (C-4), 129.5 (C-2''), 129.5 (C-6''), 129.4 (C-2'), 129.4 (C-6'), 115.4 (C-3''), 115.4 (C-5''), 115.3 (C-3'), 115.3 (C-5'), 41.9 (C-2), 34.4 (C-6), 33.5 (C-7), 29.3 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **19** 为 1,7-双 (4-羟基苯基)-庚烷-4-烯-3-酮。

化合物 **20**: 无色粉末, mp 130~131 °C, [α]_D²⁵ -3.3° (c 0.4, MeOH); ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.11 (1H, s, 4''-OH), 9.08 (1H, s, 4'-OH), 6.96 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2'', 6''), 6.95 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2', 6'), 6.65 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3'', 5''), 6.64 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3', 5'), 4.65 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, 5-OH), 3.85

(1H, m, H-5), 2.70~2.62 (4H, m, H-1, 7), 2.56~2.42 (4H, m, H-2, 4), 1.53 (2H, m, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 209.6 (C-3), 155.8 (C-4''), 157.6 (C-4'), 132.6 (C-1''), 131.7 (C-1'), 129.5 (C-2''), 129.5 (C-6''), 129.4 (C-2'), 129.4 (C-6'), 115.5 (C-3''), 115.5 (C-5''), 115.4 (C-3'), 115.4 (C-5'), 66.6 (C-5), 50.8 (C-4), 45.1 (C-2), 40.4 (C-6), 30.8 (C-7), 28.5 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **20** 为 5-羟基-1,7-双 (4-羟基苯基)-庚烷-3-酮。

4 讨论

实验结果表明,白桦树皮中成分主要为三萜类、甾体类和二芳基庚酮类化合物,其中三萜类成分 14 个、甾体类成分 3 个、二芳基庚酮类成分 3 个。三萜类成分中羽扇豆烷型 8 个、齐墩果烷型 5 个、羊毛甾烷型 1 个。由此可见,三萜类成分无论种类和含量都占有优势,是白桦树皮中主要化学成分。通过文献调研发现,三萜类成分具有抗炎、抗病毒、抗肿瘤、调脂和保肝等作用^[22]。如羽扇豆烷型成分中:羽扇豆醇 (**4**) 具有止痛、抗炎、镇咳、抗病毒、抗肿瘤等作用^[23];桦木酸 (**17**) 具有抗肿瘤、抗 HIV 病毒、镇痛和体外抗疟疾作用^[24-26];桦木醇 (**18**) 具有调脂、保肝利胆、消炎、抗肿瘤作用^[27-28]。齐墩果烷型成分中:齐墩果酸 (**8**) 具有保肝、抗炎、镇痛、抗肿瘤、抗病毒、抗焦虑等多种生物活性^[29-31],临床上治疗急慢性肝炎、肝硬化腹水和风湿性关节炎的有效药物;3 β -乙酰基齐墩果酸 (**3**) 及 3 β ,12 α -二羟基-齐墩果酸-13 β ,28-内酯 (**15**) 对 SMMC-7221、HeLa、K562 等细胞有抑制作用^[32-33]。环阿尔廷烷型成分中:3-羰基-24-亚甲基环阿尔廷烷 (**1**) 对 HepG2 细胞具有抑制活性^[34]。这些具有活性的成分在白桦树皮中含量较高,显示白桦树皮的诸多生物活性及药理作用可能与白桦树皮含有的此类成分相关,同时证明白桦树皮具有较好的药物开发前景。本研究通过进一步研究白桦树皮的物质基础,并推测成分与生物活性的相关性,可为综合利用白桦植物资源、研究开发新型药物等提供理论依据。

参考文献

- [1] 王昌利, 张喜俭. 白桦树生长习性及其幼苗养护要点的研究 [J]. 农业与技术, 2017, 37(21): 93-94.
- [2] 赵国玲. 白桦树皮中活性成分的提取分离及其衍生物的制取研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [3] 赵明, 孙伟健, 陈丽杰, 等. 狼毒大戟地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(19): 2752-2756.

- [4] 李斯达, 褚晨亮, 崔 婷, 等. 三桠苦茎枝化学成分的研究 [J]. 中草药, 2017, 48(6): 1076-1079.
- [5] 陈柳生, 王如意, 周伟明. 五色梅三萜类化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2013, 48(23): 1990-1993.
- [6] 钱春香, 孙丽娜, 薛璇玑, 等. 乳苣全草石油醚部位化学成分的研究 [J]. 中草药, 2017, 48(7): 1302-1305.
- [7] Yan X T, Lee S H, Li W, *et al.* Terpenes and sterols from the fruits of *Prunus mume* and their inhibitory effects on osteoclast differentiation by suppressing tartrate-resistant acid phosphatase activity [J]. *Arch Pharm Res*, 2015, 38(2): 186-192.
- [8] Monaco P, Previtera L. Isoprenoids from the leaves of *Quercus suber* [J]. *J Nat Prod*, 1984, 47(4): 673-676.
- [9] 周洪波, 王 峰, 房志坚. 金纽扣中三萜类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(15): 2096-2098.
- [10] 欧阳文, 罗懿帆, 程思佳, 等. 土牛膝中 1 种新异黄酮的分离与鉴定 [J]. 中草药, 2018, 49(14): 3208-3212.
- [11] 周凌云. 紫珠地上部分的化学成分 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 454-457.
- [12] Araujo C A C, Alegrio L V, Leon L L. Antileishmanial activity of compounds extracted and characterized from *Centrolobium sclerophyllum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(3): 751-754.
- [13] Kushiro T, Hoshino M, Tsutsumi T, *et al.* Stereochemical course in water addition during LUP1-Catalyzed triterpene cyclization [J]. *Org Lett*, 2006, 8(24): 5589-5592.
- [14] Patra A, Chaudhuri S K, Panda S K. Betulin-3-caffeate from *Quercus suber*, ¹³C-NMR spectra of some lupenes [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(2): 217-220.
- [15] Kilkuskie R E, Cosentino L M, Ballas L M, *et al.* Anti-AIDS agents, 11. Betulinic acid and platanic acid as anti-HIV principles from *Syzygium claviflorum*, and the anti-HIV activity of structurally related triterpenoids [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(2): 243-247.
- [16] Lai Y C, Chen C K, Tsai S F, *et al.* Triterpenes as α -glucosidase inhibitors from *Fagus hayatae* [J]. *Phytochemistry*, 2012, 74(2): 206-211.
- [17] Macías F A, Simonet A M, Esteban M D. Potential allelopathic lupane triterpenes from bioactive fractions of *melilotus messanensis* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(6): 1369-1379.
- [18] 汪 岩, 苏丙贺, 周晓玉, 等. 水红花子炮制品化学成分研究 [J]. 辽宁中医杂志, 2012, 39(3): 505-509.
- [19] 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.
- [20] Hiltunen E, Pakkanen T T, Alvila L. Phenolic compounds in silver birch (*Betula pendula* Roth) wood [J]. *Holzforchung*, 2006, 98(5): 1607-527.
- [21] Nomura M, Tokoroyama T, Kubota T. Biarylheptanoids and other constituents from wood of *Alnus japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(5): 1097-1104.
- [22] 刘 蒲, 王国权. 五环三萜类化合物的药理作用研究进展 [J]. 海峡药学, 2018, 30(10): 1-6.
- [23] 黄小龙, 刘 敏, 熊清华, 等. 羽扇豆多功能利用开发研究进展 [J]. 中国农技推广, 2019, 35(1): 25-27.
- [24] 易金娥, 邬 静, 文利新, 等. 桦木酸的药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2014, 45(14): 2118-2124.
- [25] Benjamin B, Sophie H, Lucie F, *et al.* Design, synthesis and cytotoxicity of BODIPY FL labelled triterpenoids [J]. *Eur J Med Chem*, 2020, doi: 10.1016/j.ejmech.2019.111839.
- [26] Theo A, Masebe T, Suzuki Y, *et al.* *Peltophorum africanum*, a traditional South African medicinal plant, contains an anti HIV-1 constituent, betulinic acid [J]. *Tohoku J Exp Med*, 2009, 217(2): 93-99.
- [27] Guo W B, Zhang H, Yan W Q, *et al.* Design, synthesis, and biological evaluation of ligustrazine-betulin amino-acid/dipeptide derivatives as anti-tumor agents [J]. *Eur J Med Chem*, 2020, doi: 10.1016/j.ejmech.2019.111858.
- [28] 吴光健. 白桦脂醇对大鼠酒精性肝损伤的保护作用 [D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [29] 张明发, 沈雅琴. 齐墩果酸的药理学研究进展 [J]. 药物评价研究, 2017, 40(11): 1664-1670.
- [30] Célio L M, Queiroz M G R, Fonseca S G C, *et al.* Oleanolic acid, a natural triterpenoid improves blood glucose tolerance in normal mice and ameliorates visceral obesity in mice fed a high-fat diet [J]. *Chem-Biol Interact*, 2010, 185(1): 59-65.
- [31] Kim S H, Hong J H, Lee Y C. Oleanolic acid suppresses ovalbumin-induced airway inflammation and Th2-mediated allergic asthma by modulating the transcription factors T-bet, GATA-3, ROR γ t and Foxp3 in asthmatic mice [J]. *Int Immunopharmacol*, 2014, 18(2): 311-324.
- [32] Fu L, Zhang S, Li N, *et al.* Three new triterpenes from *Nerium oleander* and biological activity of the isolated compounds [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(2): 198-206.
- [33] 雷金秀. 莢蒾属日本珊瑚树化学成分及生物活性研究 [D]. 杭州: 浙江工商大学, 2014.
- [34] 孙伟健. 新鲜狼毒大戟地上部分化学成分研究 [D]. 齐齐哈尔: 齐齐哈尔大学, 2015.