

红果榿木叶中 1 个新的甾体类化合物

李 兆^{1,2}, 陈 龙^{1,2}, 赵宏伟^{1,2}, 李 兵³, 王 晓^{1,2}, 闫慧娇^{1,2*}

1. 齐鲁工业大学(山东省科学院)山东省分析测试中心, 山东 济南 250014

2. 齐鲁工业大学(山东省科学院)药学院, 山东 济南 250014

3. 鲁南制药集团股份有限公司, 山东 临沂 276006

摘要: 目的 对红果榿木 *Dysoxylum binectariferum* 的叶部位进行化学成分研究。方法 综合应用多种色谱方法进行分离纯化, 根据 MS 及核磁共振数据进行化合物结构鉴定。结果 从红果榿木叶的乙醇提取物中得到 5 个甾体类化合物, 分别为豆甾-4(5)-烯- β ,6 β ,22-三醇 (1)、豆甾-5(6)-烯-3 β ,21,2-三醇 (2)、2 α ,3 β ,4 β -三羟基孕甾-16-酮 (3)、2 α ,3 β -二羟基-4 β -乙酰氧基孕甾-16-酮 (4)、2 α ,3 β -二羟基孕甾-17(20)-烯-16-酮 (5)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为红果豆甾 A。化合物 2~5 均首次从红果榿木中分离得到。

关键词: 红果榿木; 甾体; 红果豆甾 A; 豆甾-5(6)-烯-3 β ,21,2-三醇; 2 α ,3 β ,4 β -三羟基孕甾-16-酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)19-4896-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.19.007

A new steroid from leaves of *Dysoxylum binectariferum*

LI Zhao^{1,2}, CHEN Long^{1,2}, ZHAO Hong-wei^{1,2}, LI Bing³, WANG Xiao^{1,2}, YAN Hui-jiao^{1,2}

1. Shandong Analysis and Test Center, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China

2. School of Pharmaceutical Sciences, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China

3. Lunan Pharmaceutical Group Co., Ltd., Linyi 276006, China

Abstract: Objective To study the constituents of the leaves of *Dysoxylum binectariferum*. **Methods** The chemical constituents were isolated by various column chromatographic methods, and their structures were identified on the basis of MS and NMR spectral analysis. **Results** Five steroids were obtained and their structures were elucidated as stigmast-4(5)-en-3 β ,6 β ,22-triol (1), stigmast-5(6)-en-3 β ,21,22-triol (2), 2 α ,3 β ,4 β -trihydroxypregnan-16-one (3), 2 α ,3 β -dihydroxy-4 β -acetoxypregnan-16-one (4) and 2 α ,3 β -dihydroxypregnan-17(20)-en-16-one (5). **Conclusion** Compound 1 is identified as a new compound and named dybinstigm A. Compounds 2—5 are obtained from *D. binectariferum* for the first time.

Key words: *Dysoxylum binectariferum* (Roxb.) Hook. f. ex Bedd; steroids; dybinstigm A; stigmast-5(6)-en-3 β ,21,22-triol; 2 α ,3 β ,4 β -trihydroxypregnan-16-one

红果榿木 *Dysoxylum binectariferum* (Roxb.) Hook. f. ex Bedd, 别名山罗、红罗, 楝科(Meliaceae)榿木属常绿乔木^[1]。斯里兰卡及印度等东南亚地区传统用药, 煎煮可用来治疗关节炎、神经性厌食症、心肌无力、驱逐小肠蠕虫、麻风病和风湿病^[2]。我国分布于广东、云南、海南岛, 生长在 550~1 700 m 中低海拔山地沟谷的密林。我国楝科植物中约有 10 属 19 种入药使用, 其中有些种类为比较著名中药的基原植物, 如川楝 *Melia toosendan* Sieb. et Zucc. 等^[3]。

近年来, 红果榿木因其茎皮中发现了具有多种活性的次级代谢产物色酮生物碱罗希吐碱 Rohitukine^[4-5]和喹啉生物碱喜树碱 CPT^[6-7]而引起人们关注。前期从红果榿木中发现了新颖的活性三萜和甾体类化合物^[8-9]。为了进一步系统研究红果榿木的化学成分, 本实验应用多种色谱方法从其叶部位分离得到 5 个化合物(图 1), 分别鉴定为豆甾-4(5)-烯- β ,6 β ,22-三醇 [stigmast-4(5)-en-3 β ,6 β ,22-triol, 1]、豆甾-5(6)-烯-3 β ,21,2-三醇 [stigmast-5(6)-en-3 β ,21,22-triol, 2]、

收稿日期: 2020-05-02

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2017BC061); 山东省科学院国际科技合作项目(2019GHPY01)

作者简介: 李 兆, 女, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: lz961023@163.com

*通信作者 闫慧娇, 博士, 副研究员, 研究方向中药学、天然活性成分高值化利用研究。E-mail: yanhuijiao01@163.com

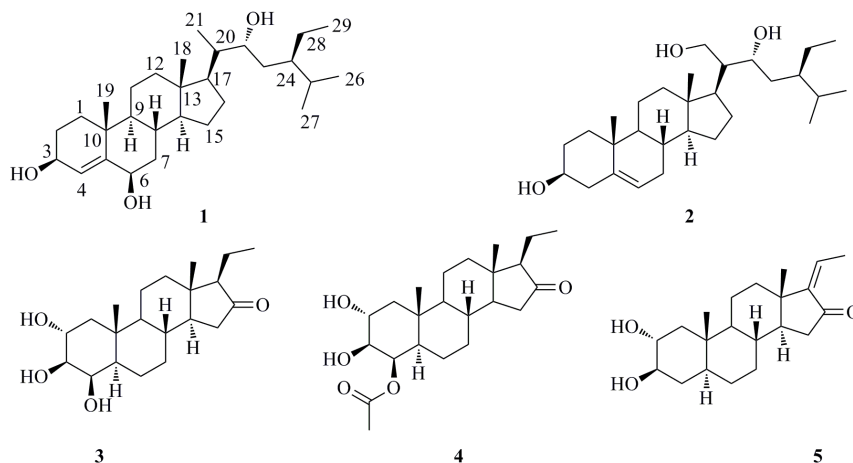


图 1 化合物 1~5 结构式

Fig. 1 Structures of compounds 1—5

2 α ,3 β ,4 β -三羟基孕甾-16-酮 (2 α ,3 β ,4 β -trihydroxypregnan-16-one, **3**)、2 α ,3 β -二羟基-4 β -乙酰氧基孕甾-16-酮 (2 α ,3 β -dihydroxy-4 β -acetoxypregnan-16-one, **4**)、2 α ,3 β -二羟基孕甾-17(20)-烯-16-酮 [2 α ,3 β -dihydroxypregnan-17(20)-en-16-one, **5**]。化合物 **1** 为新化合物, 命名为红果豆甾 A; 化合物 **2**~**5** 均为首次从红果榿木中分离得到。

1 仪器与材料

岛津 LC-6AD 型高效液相色谱仪 (日本 shimadzu 公司); R201 型旋转蒸发仪 (上海申生科技有限公司); 安捷伦 6520 型质谱仪 (美国 Agilent 公司); 布鲁克 AVANCE III 600/400 NMR 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); Agilent1120 型高效液相色谱仪 (配有 DAD 检测器, 自动进样器, 美国 Agilent 公司); FA1104 型电子天平 (上海精天电子仪器厂)。

硅胶 (青岛海洋化工); D101 大孔树脂 (沧州宝恩树脂); Sephadex LH-20 (GE Healthcare, 美国); 乙醇 (分析纯, 德州恒业化工有限公司); 甲醇、二氯甲烷、石油醚、醋酸乙酯, 分析纯 (天津市化学试剂厂); 甲醇、乙腈 (色谱纯, 山东禹王试剂有限公司)。其余试剂均为分析纯。实验用水为超纯水。

红果榿木叶, 2018 年 9 月采集于斯里兰卡马特勒, 并由西双版纳热带植物园张顺成老师鉴定为楝科榿木属植物红果榿木 *Dysoxylum binectariferum* (Roxb.) Hook. f. ex Bedd., 叶标本凭证 (HG201809SriLanka) 存放于山东省分析测试中心。

2 提取与分离

干燥后的红果榿木叶 (12.0 kg), 8 倍量 70%乙

醇-水加热回流提取, 提取 3 次, 每次 3 h, 提取液减压浓缩至无醇味, 得粗浸膏。粗浸膏用适量水混悬, 依次以石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯及正丁醇萃取, 各萃取部位减压浓缩除去有机溶剂。取二氯甲烷萃取部位进行大孔树脂 (D101) 柱色谱分离, (10%、30%、50%、70%、90%、100%乙醇水溶液) 梯度洗脱, 分段收集, 得 6 个不同极性部位 (A~F)。组分 E (90%乙醇洗脱部位) 进行 MCI 柱色谱分离, (10%、30%、50%、70%、90%、100%甲醇水溶液) 梯度洗脱, 取 90%甲醇洗脱部位进行 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇-二氯甲烷 (1:1) 洗脱, 再经半制备高效液相色谱分离 (乙腈-水 50:50, 体积流量 3 mL/min) 得到化合物 **3** (13 mg, t_R =8 min)、**4** (7 mg, t_R =12 min)。组分 D (70%乙醇洗脱部位) 进行硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇溶液 (50:1~2:1) 梯度洗脱, 根据 TLC 检测结果分为得 6 个组分 (D1~D6)。取 D1 组分 (二氯甲烷-甲醇 50:1), 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 色谱及半制备高效液相色谱分离 (乙腈-水 42:58, 体积流量 3 mL/min) 得到化合物 **5** (2.0 mg, t_R =10 min)。组分 F (100%乙醇洗脱部位) 进行硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (100:0~5:1) 梯度洗脱。取二氯甲烷-甲醇 (50:1) 组分, 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 色谱及半制备高效液相色谱分离 (乙腈-水 75:25, 体积流量 3 mL/min) 得到化合物 **2** (2.4 mg, t_R =25 min)。取二氯甲烷-甲醇 (20:1) 组分, 经 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 色谱及半制备高效液相色谱分离 (乙腈-水 72:28, 体积流量 3 mL/min) 得到化合物 **1** (1.5 mg, t_R =23 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定型粉末。HR-ESI-MS 显示分子离子峰 m/z $[M+Na]^+$ 469.370 1 (计算值 469.365 2), 提示该化合物分子式为 $C_{29}H_{50}O_3$, 不饱和度为 5。 $[\alpha]_D^{25} +3.1^\circ$ (c 0.1, EtOH); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 203; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 350, 2 928, 1 650。 1H -NMR 谱中显示出 2 个甾体角甲基的特征单峰信号 δ_H 0.76 (s, H-18) 和 1.27 (s, H-19)、3 个甲基双峰信号 0.94 (d, $J=6.7$ Hz, H-21), 0.82 (d, $J=6.8$ Hz, H-26), 0.92 (d, $J=6.8$ Hz, H-27) 以及 1 个甲基三峰信号 0.91 (t, $J=7.3$ Hz, H-29)。在 ^{13}C -NMR 谱中显示 29 个碳原子信号, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 及 HSQC 谱图信息, 这 29 个碳信号可以分为: 6 个甲基碳信号、9 个亚甲基碳信号、11 个次甲基碳信号 (包含 3 个连氧碳和 1 个烯碳)、3 个季碳信号 (包含 1 个烯碳)。初步提示该化合物为 C_{29} 甾体类化合物。与本次实验中分离得到的已知化合物 **2** 有相同类型的骨架结构。

借助 2D-NMR 实验可以进一步确证结构 (图 2)。角甲基 18-Me 与 C-12、C-13、C-14、C-17 的 HMBC 相关信号, 角甲基 19-Me 与 C-10、C-1、C-5

和 C-9 的 HMBC 相关信号确证了 C_{29} 甾体的基本骨架。连氧次甲基质子的 δ_H 4.21 (dd, $J=8.0, 6.1, 1.5$ Hz, H-3) 与 C-2 (δ_C 29.3), 烯碳 C-4 (δ_C 128.8) 和 C-5 (δ_C 147.6) 的 HMBC 相关信号, 以及 δ_H 4.21 (H-3) 与 H-2 (2.01, m; 1.57, m) 的 COSY 相关信号, 提示 C-3 羟基及 C-4 和 C-5 之间双键的存在。连氧质子 δ_H 4.25 (t, $J=2.8$ Hz, H-6) 与 C-4 (δ_C 128.8), C-8 (δ_C 30.3) 的 HMBC 相关信号, 以及 H-6 与 δ_H 4.25 (1.16, m, H-7) 的 COSY 相关信号, 提示化合物的 C-6 位羟基的存在。

侧链的结构同样通过 HMBC 及 COSY 谱图证明。Me-21 (δ_H 0.94, d, $J=6.7$ Hz) 与 C-17 (δ_C 53.1), C-22 (δ_C 71.3) 的 HMBC 相关, H-22 (δ_H 3.73, dd, $J=10.6, 1.9$ Hz) 与 C-17, C-21 (δ_C 12.3), C-24 (δ_C 41.4) 的 HMBC 相关, 以及 1H - 1H COSY 谱中 Me-21/H-20 (δ_H 1.74)/H-22/H-23 (δ_H 1.24) 相关, 证明 C-22 位上存在羟基。Me-26 和 Me-27 与 C-24 (δ_C 41.4) 和 C-25 (δ_C 28.8) 的 HMBC 相关, 以及 Me-29 与 C-24 和 C-25 的 HMBC 相关, 证明了 C-24 位上存在乙基。其他的 HMBC 信号 (图 2) 进一步的确定了侧链的

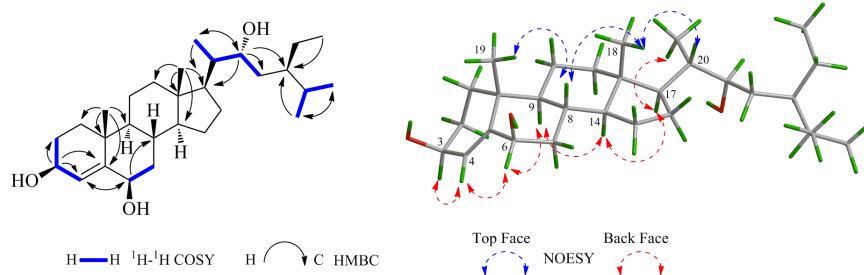


图 2 化合物 **1** 的主要 1H - 1H COSY、HMBC 和 NOESY 相关

Fig. 2 Key 1H - 1H COSY, HMBC and NOESY correlations of compound **1**

结构。至此, 化合物的平面结构得到确证。

化合物的相对构型通过 NOESY 谱推导 (图 2)。特征性的信号 Me-19 (10 β -Me)/H-8 β , H-8 β /Me-18 (13 β -Me), 及 H-9 α /H-14 α , H-14 α /H-17 α 表明化合物 **1** 具有 stigmast-type 甾体的构型。Me-19/H₂-1 (δ_H 1.71; 1.28), H-3/H₂-2 (δ_H 2.01; 1.57), H-3/H-4, H-6/H-4 之间的 NOESY 信号以及 3 位氢质子信号 δ_H 4.21 (ddd, $J=8.0, 6.1, 1.5$ Hz) 及 H-4 的宽单峰信号 (δ_H 5.57, brs) 提示 A 环为扭船型构象, 而 3-OH 处于平伏键并表现为 β 构型^[10-11]。6 位氢质子信号 δ_H 4.25 (t, $J=2.8$ Hz) 提示其处于平伏键并表现为 α 构型^[10-11], 同时 H-6/H-9 α 之间的 NOESY 信号进一步证明了 6 位的羟基处于 β 位。NOESY 信号 H-17 α /Me-21, Me-18/H-20 表明化合物 **1** 具有 C-20S

构型^[11-13], 符合 stigmast-type 甾体特征。

对于侧链上 22 位和 24 位绝对构型的判断, 文献有过详细的报道^[12-13]。发现在不同构型时, C-21、C-22 和 C-24 的化学位移有一定规律。当 C-20 化学位移接近 δ_C 42.6 和 40.3 时, 可判断对应连氧次甲基分别为 22 R 和 22 S , 化合物 **1** 的 ^{13}C -NMR 谱中发现信号 δ_C 42.5 (C-20), 确定构型为 22 R 。24 位构型通过 C-20 到 C-25 的化学位移与文献 (文献经过 X-ray 确定构型^[12]) 对照, 化合物 **1** 与文献值 δ_C 42.5 (C-20), 12.3 (C-21), 71.3 (C-22), 29.9 (C-23), 41.4 (C-24), 28.7 (C-25) 非常相似, 确定 24 位构型为 R 。

综合上述信息, 对化合物 **1** 的碳氢信号进行了准确的归属 (表 1)。经过 SciFinder Scholar 检索, 未发现相关报道, 表明化合物 **1** 为 1 个新的甾体化合物,

表 1 化合物 1 的 ^1H -和 ^{13}C -NMR 数据 (600/150 MHz, CDCl_3)
Table 1 ^1H - and ^{13}C -NMR spectral data of compound 1 (600/150 MHz, CDCl_3)

碳位	δ_{C}	δ_{H}	碳位	δ_{C}	δ_{H}
1	36.9	1.71 (m), 1.28 (m)	16	27.4	1.74 (m), 1.39 (m)
2	29.3	2.01 (m), 1.57 (m)	17	53.1	1.12 (m)
3	68.0	4.21 (ddd, $J = 8.0, 6.1, 1.5$ Hz)	18	11.8	0.76 (s)
4	128.8	5.57 (brs)	19	20.9	1.27 (s)
5	147.6		20	42.5	1.74 (m)
6	74.2	4.25 (t, $J = 2.8$ Hz)	21	12.3	0.94 (d, $J = 6.7$ Hz)
7	39.1	1.95 (m), 1.16 (m)	22	71.3	3.73 (dd, $J = 10.6, 1.9$ Hz)
8	30.3	1.90 (m)	23	30.0	1.24 (m), 1.04 (m)
9	54.3	0.76 (m)	24	41.4	1.29 (m)
10	36.8		25	28.8	1.80 (m)
11	21.5	1.49 (m)	26	17.7	0.82 (d, $J = 6.8$ Hz)
12	39.8	2.02 (m), 1.17 (m)	27	20.5	0.92 (d, $J = 6.8$ Hz)
13	42.9		28	23.6	1.40 (m), 1.21 (m)
14	55.7	0.99 (m)	29	12.0	0.91 (t, $J = 7.3$ Hz)
15	24.3	1.64 (m), 1.22 (m)			

鉴定为豆甾-4(5)-烯- β ,6 β ,22-三醇,命名为红果豆甾 A。

化合物 **2**: 白色固体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 447.4 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 推测其分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.76 (1H, m, H-1a), 0.95 (1H, m, H-1b), 1.88 (1H, m, H-2a), 1.66 (1H, m, H-2b), 3.70 (1H, m, H-3), 2.11 (2H, m, H-4), 5.26 (1H, brs, H-6), 1.90 (1H, m, H-7a), 1.38 (1H, m, H-7b), 1.51 (1H, m, H-8), 0.87 (1H, m, H-9), 1.45 (2H, m, H-11), 1.09 (2H, m, H-12), 0.95 (1H, m, H-14), 1.30 (1H, m, H-15a), 1.20 (1H, m, H-15b), 1.69 (2H, m, H-16), 1.18 (1H, m, H-17), 0.69 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-19), 1.74 (1H, m, H-20), 4.64 (1H, m, H-21a), 4.60 (1H, m, H-21b), 4.42 (1H, m, H-22), 1.93 (1H, m, H-23a), 1.02 (1H, m, H-23b), 1.37 (1H, m, H-24), 1.73 (1H, m, H-25), 0.75 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.82 (3H, overlapped, H-27), 1.35 (2H, m, H-28), 0.82 (3H, overlapped, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 37.4 (C-1), 32.1 (C-2), 70.5 (C-3), 42.7 (C-4), 141.9 (C-5), 120.9 (C-6), 31.8 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.6 (C-10), 21.1 (C-11), 38.8 (C-12), 42.4 (C-13), 56.3 (C-14), 23.4 (C-15), 27.5 (C-16), 49.4 (C-17), 12.3 (C-18), 19.6 (C-19), 48.6

(C-20), 61.3 (C-21), 70.7 (C-22), 31.2 (C-23), 41.3 (C-24), 28.8 (C-25), 18.3 (C-26), 20.8 (C-27), 24.4 (C-28), 12.3 (C-29)。通过 HMBC、HSQC 归属 ^1H -NMR 及 ^{13}C -NMR 数据,与文献报道对照基本一致^[14-15]。综合以上信息,鉴定化合物 **2** 为豆甾-5(6)-烯-3 β ,21,2-三醇。

化合物 **3**: 白色固体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 351.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 推测其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.79 (1H, m, H-1a), 0.83 (1H, m, H-1b), 3.62 (1H, m, H-2) 3.06 (1H, dd, $J = 9.2, 2.8$ Hz, H-3), 3.59 (1H, brs, H-4), 1.03 (1H, m, H-5), 1.66 (1H, m, H-6a), 1.28 (1H, m, H-6b), 1.63 (1H, m, H-7a), 0.93 (1H, m, H-7b), 1.62 (1H, m, H-8), 0.78 (1H, m, H-9), 1.49 (1H, m, H-11a), 1.30 (1H, m, H-11b), 1.80 (1H, m, H-12a), 1.31 (1H, m, H-12b), 1.40 (1H, m, H-14), 2.11 (1H, dd, $J = 18.1, 6.8$ Hz, H-15a), 1.70 (1H, m, H-15b), 1.66 (1H, m, H-17), 0.63 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, s, H-19), 1.45 (1H, m, H-20a), 1.17 (1H, m, H-20b), 0.95 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-21); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 46.3 (C-1), 67.5 (C-2), 77.6 (C-3), 75.0 (C-4), 48.9 (C-5), 25.6 (C-6), 32.5 (C-7), 33.8 (C-8), 55.2 (C-9), 37.4 (C-10),

20.3 (C-11), 37.8 (C-12), 42.1 (C-13), 50.0 (C-14), 38.4 (C-15), 218.9 (C-16), 64.6 (C-17), 13.6 (C-18), 16.1 (C-19), 17.7 (C-20), 13.7 (C-21)。通过 HMBC、HSQC 归属 ^1H -NMR 及 ^{13}C -NMR 数据, 与文献报道对照基本一致^[16]。综合以上信息, 鉴定化合物 **3** 为 2 α ,3 β ,4 β -三羟基孕甾-16-酮。

化合物 **4**: 无色结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 393.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 推测其分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.08 (1H, m, H-1a), 1.06 (1H, m, H-1b), 3.92 (1H, m, H-2) 3.54 (1H, dd, $J = 9.5$, 3.6 Hz, H-3), 5.24 (1H, brs, H-4), 1.40 (1H, m, H-5), 1.50 (1H, m, H-6a), 1.44 (1H, m, H-6b), 1.71 (1H, m, H-7a), 1.02 (1H, m, H-7b), 1.53 (1H, m, H-8), 0.91 (1H, m, H-9), 1.62 (1H, m, H-11a), 1.41 (1H, m, H-11b), 1.92 (1H, m, H-12a), 1.38 (1H, m, H-12b), 1.40 (1H, m, H-14), 2.22 (1H, dd, $J = 18.2$, 7.3 Hz, H-15a), 1.75 (1H, m, H-15b), 1.66 (1H, m, H-17), 0.69 (3H, s, H-18), 1.09 (3H, s, H-19), 1.64 (1H, m, H-20a), 1.25 (1H, m, H-20b), 1.02 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-21), 2.11 (3H, s, OCOMe); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 44.1 (C-1), 68.6 (C-2), 76.5 (C-3), 76.2 (C-4), 47.9 (C-5), 24.6 (C-6), 32.1 (C-7), 33.8 (C-8), 55.1 (C-9), 37.6 (C-10), 20.3 (C-11), 38.0 (C-12), 42.1 (C-13), 50.4 (C-14), 38.5 (C-15), 219.2 (C-16), 65.3 (C-17), 13.4 (C-18), 15.2 (C-19), 17.6 (C-20), 13.4 (C-21), 21.0 (OCOMe), 171.8 (OCOMe)。通过 HMBC、HSQC 归属 ^1H -NMR 及 ^{13}C -NMR 数据, 与文献报道对照基本一致^[16]。综合以上信息, 鉴定化合物 **4** 为 2 α ,3 β -二羟基-4 β -乙酰氧基孕甾-16-酮。

化合物 **5**: 无色结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 333.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 推测其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.78 (1H, dd, $J = 12.9$, 4.8 Hz, H-1a), 0.82 (1H, m, H-1b), 3.31 (1H, m, H-2) 3.12 (1H, m, H-3), 1.41 (1H, m, H-4a), 1.20 (1H, m, H-4b), 1.12 (1H, m, H-5), 1.28 (1H, m, H-6a), 1.17 (1H, m, H-6b), 1.58 (1H, m, H-7a), 0.93 (1H, m, H-7b), 1.48 (1H, m, H-8), 0.83 (1H, m, H-9), 1.61 (1H, m, H-11a), 1.43 (1H, m, H-11b), 2.27 (1H, m, H-12a), 1.58 (1H, m, H-12b), 1.36 (1H, m, H-14), 2.02 (2H, m, H-15), 0.96 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, s, H-19), 6.30 (1H, q, $J = 7.5$ Hz, H-20), 1.81 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-21); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 45.6 (C-1), 71.9 (C-2), 75.5 (C-3), 36.6 (C-4), 44.7 (C-5), 27.9 (C-6),

31.8 (C-7), 33.4 (C-8), 53.9 (C-9), 37.2 (C-10), 21.1 (C-11), 36.1 (C-12), 43.3 (C-13), 49.8 (C-14), 37.9 (C-15), 205.4 (C-16), 148.3 (C-17), 17.8 (C-18), 13.6 (C-19), 128.4 (C-20), 13.3 (C-21)。通过 HMBC、HSQC 归属 ^1H -NMR 及 ^{13}C -NMR 数据, 与文献报道对照基本一致^[17]。综合以上信息, 鉴定化合物 **5** 为 2 α ,3 β -二羟基孕甾-17(20)-烯-16-酮。

参考文献

- [1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [2] Weiner, M A. *Secrets of Fijian Medicine* [M]. Berkely: University of California, 1984.
- [3] 侯宽昭, 陈德昭. 中国楝科志 [J]. 植物分类学报, 1955, 4(1): 39-42.
- [4] Mohanakumara P, Sreejayan N, Priti V, *et al.* *Dysoxylum binectariferum* Hook. f (Meliaceae), a rich source of rohitukine [J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(2): 145-148.
- [5] Keshri G, Oberoi R M, Lakshmi V, *et al.* Contraceptive and hormonal properties of the stem bark of *Dysoxylum binectariferum* in rat and docking analysis of rohitukine, the alkaloid isolated from active chloroformsoluble fraction [J]. *Contraception*, 2007, 76(5): 400-407.
- [6] Shreyans K J, Samdarshi M, Ajai P G, *et al.* *Dysoxylum binectariferum* bark as a new source of anticancer drug camptothecin: Bioactivity-guided isolation and LCMS-based quantification [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2014, 24(14): 3146-3194.
- [7] Raskin I, Ribnicky D M, Komarnytsky S, *et al.* Plants and human health in the twenty-first century [J]. *Trends Biotechnol*, 2002, 20(12): 522-531.
- [8] Yan H J, Wang J S, Kong L Y. Cytotoxic dammarane-type triterpenoids from the stem bark of *Dysoxylum binectariferum* [J]. *J Nat Prod*, 2014, 77(2): 234-242.
- [9] Yan H J, Wang J S, Kong L Y. Cytotoxic steroids from the leaves of *Dysoxylum binectariferum* [J]. *Steroids*, 2014, 86: 26-31.
- [10] Zeng L, Li X, Su J, *et al.* A new cytotoxic dihydroxy sterol from the soft coral *Alcyonium patagonicum* [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(2): 296-298.
- [11] Tian X R, Tang H F, Li Y S, *et al.* New 3 β ,6 β -dihydroxy and 3 β ,5 α ,6 β -trihydroxy sterols from marine bryozoan *Bugula neritina* in south China sea and their cytotoxicity. *Phytochem Lett*, 2014, 9: 1-6.
- [12] Li Y H, Ishibashi M, Satake M, *et al.* Sterol and triterpenoid constituents of *Verbena littoralis* with NGF-potentiating activity [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(5):

- 696-698.
- [13] Pettit G R, Numata A, Cragg G M, *et al.* Isolation and structures of schleicherastatins 1-7 and schleicheols 1 and 2 from the teak forest medicinal tree *Schleichera oleosa* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(1): 72-78.
- [14] Zeng Q, Ye J, Ren J, *et al.* Chemical constituents from *Aphanamixis grandifolia* [J]. *Chem Nat Compd*, 2013, 49(3): 486-492.
- [15] 魏夏兰, 舒朋华, 刘婷婷, 等. 川桂皮中具有免疫调节活性的甾体和苯丙素类化学成分 [J]. *有机化学*, 2013, 33: 1273-1278.
- [16] Siddiqui B S, Ali S K, Ali S T, *et al.* Pregnane steroids from the heartwood of *Azadirachta indica* [J]. *Turk J Chem*, 2009, 33: 501-506.
- [17] Kurimoto S, Kashiwada Y, Morris-Natschke S L, *et al.* Dyscusins A-C, three new steroids from the leaves of *Dysoxylum cumingianum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2011, 59(10): 1303-1306.