· 化学成分 ·

小桃儿七中 2 个新的甾体类化合物

李玉泽[1]，张东东[1]，姜　祎[1]，邓　翀[1]，王　薇[1]，刘建利[2]，宋小妹[1*]

1. 陕西中医药大学药学院，陕西 咸阳　712046
2. 西北大学生命科学学院，陕西 西安　710069

摘　要：目的　研究小桃儿七 *Helleborus thibetanus* 中的甾体类成分及其细胞毒性。**方法**　采用多种现代分离色谱技术进行分离纯化，根据 MS、IR 和 NMR 等数据鉴定新化合物的结构，采用 MTT 法对新化合物的细胞毒活性进行筛选。**结果**　从小桃儿七的正丁醇部位分离鉴定了 2 个甾体类化合物，分别鉴定为 (25*S*)-27-*O*-β-*D*-葡萄吡喃糖基-3,25-二羟基螺甾-5(6)-烯-1β-yl-*O*-α-*L*-阿拉伯吡喃糖苷（**1**）和 3β,14β-二羟基-3β-(2-羟基丙酰氧基)-5α-蟾酥甾-20,(22)-二烯（**2**），化合物 **2** 对人结肠癌 HCT116 细胞、人肺癌 A549 细胞和人肝癌 HepG2 细胞的半数抑制浓度（half inhibitory concentration，IC_{50}）分别为（10.8±0.4）、（4.8±0.7）、（45.3±1.8）μmol/L。**结论**　化合物 **1** 和 **2** 均为新化合物，分别命名为铁筷子苷 M（thibetanoside M）和铁筷子苷 N（thibetanoside N）；化合物 **2** 表现出较好的细胞毒活性。

关键词：小桃儿七；甾体皂苷；强心苷；细胞毒性；铁筷子苷 M；铁筷子苷 N

中图分类号：R284.1　　　**文献标志码：**A　　　**文章编号：**0253 - 2670(2023)15 - 4769 - 05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.15.001

Two new steroidal constituents from roots and rhizomes of *Helleborus thibetanus*

LI Yu-ze[1], ZHANG Dong-dong[1], JIANG Yi[1], DENG Chong[1], WANG Wei[1], LIU Jian-li[2], SONG Xiao-mei[1]

1. School of Pharmacy, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712046, China
2. College of Life Science, Northwest University, Xi'an 710069, China

Abstract: Objective　To study the steroidal constituents from the roots and rhizomes of *Helleborus thibetanus* and their cytotoxicity. **Methods**　A variety of modern separation chromatography techniques were used for separation and purification, and the structures of the new compounds were identified by MS, IR and NMR data, and their cytotoxic activities were screened by MTT method. **Results**　Two new steroidal components were obtained from n-butanol fraction of ethanol extract of *H. thibetanus* and namely (25*S*)-27-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-3,25-dihydroxyspirost-5(6)-en-1β-yl-*O*-α-*L*-arabinopyranoside (**1**) and 3β,14β-dihydroxy-3β-(lactate)-5α-bufa-20,(22)-dienolide (**2**). The half inhibitory concentration (IC_{50}) of compound **2** on human colon cancer HCT116 cells, human lung cancer A549 cells and human hepatocellular carcinoma HepG2 cells, respectively, was (10.8±0.4), A549 cells (4.8±0.7) and HepG 2 cells (45.3±1.8) μmol/L. **Conclusion**　Compounds **1** and **2** are new compounds named thibetanoside M and thibetanoside N, among which compound **2** exhibited moderate cytotoxicity.

Key words: *Helleborus thibetanus* Franch.; steroidal saponin; bufadienolide; cytotoxicity; thibetanoside M; thibetanoside N

小桃儿七是毛茛科铁筷子属植物铁筷子 *Helleborus thibetanus* Franch.的根及根茎，属于秦巴特色草药“太白七药”之一。铁筷子属植物全世界约有 20 余种，其中铁筷子为我国特产，分布于陕西、甘肃、湖北、四川等地，在陕西主要分布于秦岭山南北坡，具有清热解毒、活血散瘀、消肿止痛之功效，主要用于治疗跌打损伤、尿道炎及疮疖肿毒等[1]。

文献研究表明小桃儿七的主要化学成分为强心苷类、甾体皂苷类和植源性蜕皮甾酮类等[2-4]，具有强心、抗肿瘤、抗炎镇痛、抗菌及对呼吸中枢的兴奋等药理作用[5-6]。其中强心苷类成分是小桃儿七抗肿瘤的主要活性成分，逐渐受到国内外重点关注[7-9]。前

收稿日期：2023-03-09

基金项目：陕西省中医药管理局项目（2021-02-22-017）；陕西省教育厅项目（22JK0344）；陕西中医药大学创新团队项目（2023-CXTD-05）

作者简介：李玉泽（1990—），男，博士，讲师，研究方向为中药药效物质基础研究。E-mail: lyz1990yeah@163.com

*通信作者：宋小妹（1963—），女，博士，教授，研究方向为中药药效物质基础研究。E-mail: songxiaom@126.com

期研究发现小桃儿七主要活性成分集中在正丁醇萃取部位，故本实验对小桃儿七正丁醇部位进行分离纯化，从中鉴定了 2 个新化合物分别为(25*S*)-27-*O*-β-*D*-葡萄吡喃糖基-3,25-二羟基螺甾-5(6)-烯-1β-yl-*O*-α-*L*-阿拉伯吡喃糖苷 [(25*S*)-27-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-3,25-dihydroxyspirost-5(6)-en-1β-yl-*O*-α-*L*-arabinopyranoside，**1**]和 3β,14β-二羟基-3β-(2-羟基丙酰氧基)-5α-蟾酥甾-20,(22)-二烯 [3β,14β-dihydroxy-3β-(lactate)-5α-bufa-20,(22)-dienolide，**2**]，命名为铁筷子苷 M 和铁筷子苷 N；细胞毒活性测试结果显示化合物 **2** 表现出较好的肿瘤细胞生长抑制作用。

1 仪器与材料

岛津半制备液相色谱仪（检测器：SAD-20A；泵：LC-6AD）；半制备液相色谱柱 Ultimate XB-C_{18}（250 mm×10 mm，5 μm，月旭科技上海股份有限公司）；Bruker AVANCE 400 型核磁共振波谱仪（瑞士 Bruker 公司）；色谱纯甲醇、乙腈（天津市科密欧化学试剂有限公司）；分析纯甲醇、三氯甲烷、石油醚（60～90 ℃）和正丁醇等试剂（天津市科密欧化学试剂有限公司）；氟尿嘧啶（5-FU，上海生物工程有限公司）；水为娃哈哈纯净水。人结肠癌细胞 HCT116（ATCC 目录号：CCL-247）、人肺癌细胞 A549（ATCC 目录号：CCL-185）、人肝癌细胞 HepG2（ATCC 目录号：HB-8065）购于中国科学院上海细胞库。

小桃儿七药材于 2016 年 6 月购于陕西眉县，经陕西中医药大学药学院王薇教授鉴定为毛茛科铁筷子属植物铁筷子 *H. thibetanus* Franch.的根及根茎，药材标本（20160915）保存于陕西中医药大学药学院中药标本馆。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥的小桃儿七 15 kg，粉碎后用 10 倍量 60%乙醇回流提取 3 次，每次 2 h。合并提取液，减压浓缩至浸膏，用水分散后，分别用石油醚和正丁醇萃取 3 次，得石油醚部位（20 g）和正丁醇部位（1.5 kg）。取正丁醇部位（500 g）经硅胶柱色谱分离，以三氯甲烷-甲醇-水（100∶0∶0～65∶35∶1）洗脱，合并相同流分，分别得到 10 个组分 Fr.1～10。Fr. 1（40 g）经硅胶柱色谱分离，以石油醚-醋酸乙酯（1∶0～3∶1）梯度洗脱，得到 3 个组分 Fr.1-1～1-3。Fr.1-3（1.3 g）再经凝胶柱色谱分离，三氯甲烷-甲醇（1∶1）等度洗脱，得到化合物 **2**（8.3 mg）。Fr. 9（200 g）经硅胶柱色谱分离，三氯甲烷-甲醇（100∶0～2∶1）梯度洗脱，得到 4 个组分 Fr. 9-1～9-4。Fr. 9-2（650 mg）经高效液相色谱（HPLC），乙腈-水（24∶76）洗脱得到化合物 **1**（9.2 mg，t_R＝56 min）。

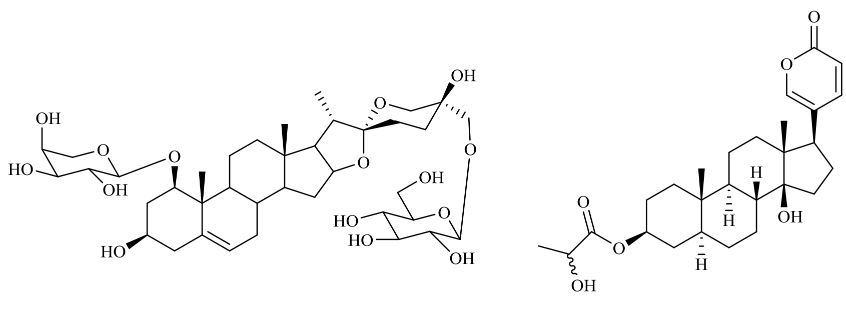
2.2 酸水解实验

化合物 **1** 称取 3 mg，采用课题组前期水解和衍生化方法得到糖的衍生物[10-11]，经 Agilent 7890B 气相色谱仪分析，色谱柱：HP-5 毛细管柱（30 m×0.32 mm×0.25 μm）；程序升温：起始温度 100 ℃，10 ℃/min 升温至 240 ℃，1 ℃/min 升温至 260 ℃，保温 10 min，2 ℃/min 升温至 280 ℃，保温 5 min；进样温度 250 ℃；载气：氮气。测得各单糖的保留时间分别为 21.30 min（*D*-葡萄糖）和 19.28 min（*L*-阿拉伯糖）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色粉末。$[\alpha]_D^{26.9}$ −48.5 (*c* 0.9, MeOH)；IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3385, 2948, 1616, 1358, 1027, 772。HR-ESI-MS (positive) 显示：*m/z* 757.401 5 [M＋H]$^+$ (calcd for $C_{38}H_{61}O_{15}$, 757.400 5)，结合 1D-NMR 推测化合物 **1** 的分子式为 $C_{38}H_{60}O_{15}$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) 谱中，高场区显示 3 个甲基氢信号 δ_H 0.87 (3H, s, Me-18)，1.24 (3H, s, Me-19)，1.13 (3H, d, *J* = 4.8 Hz, Me-21)；低场区显示 1 个烯氢信号 δ_H 5.61 (1H, brs, H-6)，2 个糖端基氢信号 δ_H 4.77 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, Ara-H-1) 和 4.9 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, Glc-H-1)。^{13}C-NMR (100 MHz, C_5D_5N) 谱中，高场区显示 3 个甲基碳信号 δ_C 17.2 (C-18), 15.3 (C-19) 和 15.6 (C-21)，1 组烯碳信号 140.1 (C-5) 和 125.2 (C-6)，2 个糖的端基碳信号 δ_C 102.9 (Ara-C-1) 和 106.2 (Glc-C-1)，δ_C 110.3 是螺甾 C-22 位的特征碳信号。在 HMBC 谱中，H-3 与 C-2, C-4 和 C-5 相关，Me-19 与 C-1, C-5, C-9 和 C-10 相关，以及 H-6 与 C-4, C-7, C-8 和 C-10 相关，对 A/B 环上碳进行了归属；H-8 与 C-7, C-9, C-11 和 C-14 相关，Me-18 与 C-12, C-13, C-14 和 C-17 位信号相关，以及 H-16 与 C-13, C-14 和 C-17 位信号相关，对 C、D 环上碳进行了归属；Me-21 与 C-17, C-20 和 C-22 位信号相关，H-26 与 C-22, C-24, C-25 和 C-27 位信号相关，以及 H-27 与 C-24, C-25 和 C-26 位信号相关，对 E、F 环上碳进行了归属。此外，δ_H 4.77 (Ara-H-1) 与 δ_C 83.7 (C-1) 相关，δ_H 4.9 (Glc-H-1) 与 δ_C 77.8 (C-27) 相关，说明阿拉伯糖连接在苷元的 C-1 位，葡萄糖连接在苷

元的 C-27 位[12]。利用气相色谱对比分析化合物 **1** 酸水解后得到的制备衍生物和标准糖衍生化后的保留时间，确定结构中含有 2 种单糖 *L*-Ara 和 *D*-Glc（Ara∶Glc＝1∶1）。Ara 的 α 相对构型是通过端基质子偶合常数（6.9 Hz）确定，Glc 的 β 相对构型是通过端基质子偶合常数（7.5 Hz）确定。在 NOESY 谱中，H-1 与 H-2eq，H-3 和 H-9 显示相关，但是 H-1 与 Me-19 没有相关，进一步证实了 H-1 和 H-3 为 α-构型，Me-19，1-*O*Ara 和 3-OH 为 β-构型。与已报道的异纽替皂苷元 C-25 数据（25*R*, δ_C 81.6；25*S*, δ_C 65.1）相比，化合物 **1** 的 C-25（69.0）数据证实其 25-C 为 *S* 构型，结合 F 环碳谱数据 C-23（δ_C 27.7）、C-24（δ_C 29.7）、C-25（δ_C 69.0）和 C-26（δ_C 67.3），进一步表明 25-OH 为 β-构型[13-14]。综合分析 ^{1}H-^{1}H COSY、HMQC、HMBC 和 NOESY 谱，对化合物 **1** 的碳氢信号全归属。通过 SciFinder 库系统检索，确认化合物 **1** 为新化合物，结构鉴定为(25*S*)-27-*O*-β-*D*-葡萄吡喃糖基-3,25-二羟基螺甾-5(6)-烯-1β-yl-*O*-α-*L*-阿拉伯吡喃糖苷，命名为铁筷子苷 M。化合物结构见图 1，重要相关关系见图 2，NMR 数据见表 1。



1　　　　2

图 1　化合物 1 和 2 的结构

Fig. 1　Structures of compounds 1 and 2

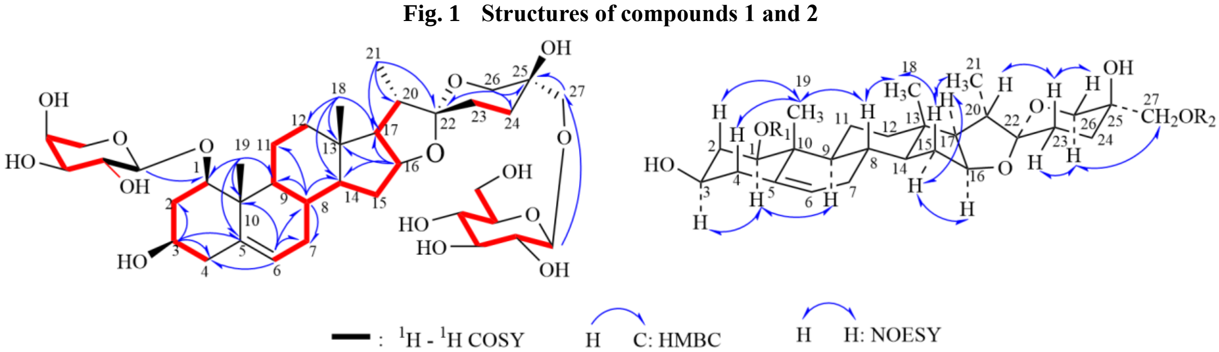


图 2　化合物 1 的关键 ^{1}H-^{1}H COSY、HMBC 和 NOESY 相关信号

Fig. 2　Key ^{1}H-^{1}H COSY, HMBC and NOESY correlations of compound 1

化合物 **2**：白色粉末。$[\alpha]_D^{25.8}$ −40.0 (*c* 0.6, MeOH)；紫外灯在 254 nm 下有暗斑，365 nm 下没有荧光。IR v_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3352, 2933, 2360, 1713, 1548, 1461, 1047。HR-ESI-MS (positive) 显示 *m/z* 481.256 5 [M＋Na]$^+$ (calcd for $C_{27}H_{38}O_6Na$, 481.256 6)，结合 1D-NMR 推测化合物 **2** 的分子式为 $C_{27}H_{38}O_6$。^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 谱显示 1 个 2*H*-吡喃-2-酮信号 [δ_H 7.49 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-21), 8.26 (1H, dd, *J* = 2.5, 9.7 Hz, H-22), 6.38 (1H, d, *J* = 9.7 Hz, H-23)；δ_C 115.8, 123.9, 148.1, 149.9, 162.6]，2 个角甲基信号 [δ_H 0.91 (3H, s, H-18), 0.70 (3H, s, H-19)；δ_C 17.7, 12.6]，1 个连氧次甲基信号 [δ_H 4.96 (1H, H-3), δ_C 74.5]，1 个连氧季碳信号 δ_C 84.8，以上数据说明化合物 **2** 含有蟾酥内酯类化合物的骨架。1 个甲基信号 [δ_H 1.68 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H-3′)，δ_C 21.7 (C-3′)]，1 个连氧次甲基信号 [δ_H 4.70 (1H, q, *J* = 6.8 Hz, H-2′)，δ_C 68.0 (C-2′)]和 1 个羰基碳信号 [δ_C 175.9 (C-1′)]，结合 H-3′与 C-1′的 HMBC 相关信号，说明结构中存在 2-羟基丙酰氧基基团[15]。在 HMBC 谱中，H-3 与 C-1′相关，说明 2-羟基丙酰氧基连接在强心苷元的 C-3 位。H-4 与 C-3, C-5 和 C-10 相关，Me-19 与 C-1, C-5, C-9 和 C-10 位信号相关，H-6 与 C-5, C-7 和 C-8 位信号相关，H-15 与 C-14, C-16 和 C-17 位信号相关，Me-18 与 C-12, C-13, C-14 和 C-17

表 1 化合物 1 的 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 数据 (400/100 MHz, C_5D_5N)

Table 1 ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR data of compound 1 (400/100 MHz, C_5D_5N)

碳位	δ_C	δ_H	碳位	δ_C	δ_H
1	83.7	3.92 (overlapped)	21	15.6	1.13 (3H, d, *J* = 4.8 Hz)
2	38.1	2.13 (m, H-2ax), 2.82 (m, H-2eq)	22	110.3	
3	68.6	3.92 (overlapped)	23	27.7	2.46 (m, H-23ax), 1.58 (m, H-23eq)
4	44.3	2.62 (m, H-4ax), 2.67 (m, H-4eq)	24	29.7	2.26 (m, H-24a), 1.91 (m, H-24b)
5	140.1		25	69.0	
6	125.2	5.61 (brs)	26	67.3	4.17 (overlapped, H-26ax), 4.02 (overlapped, H-26eq)
7	32.9	2.00 (m, H-7a), 1.55 (m, H-7b)	27	77.8	4.16 (overlapped, H-27a), 3.76 (overlapped, H-27b)
8	33.5	1.54 (m)	1-*O*-Ara		
9	50.7	1.51 (m)	1	102.9	4.77 (d, *J* = 6.9 Hz)
10	43.4		2	73.2	4.43 (m)
11	24.3	1.50 (m, H-11ax), 2.92 (m, H-11eq)	3	75.6	4.05 (m)
12	40.8	1.29 (m, H-12ax), 1.61 (m, H-12eq)	4	70.2	4.28 (m)
13	40.7		5	68.1	3.72 (m), 4.32 (m)
14	57.3	1.12 (m)	27-*O*-Glc		
15	32.5	1.90 (m, H-15a), 1.45 (m, H-15b)	1	106.2	4.9 (d, *J* = 7.5 Hz)
16	81.9	4.56 (m)	2	75.3	4.13 (m)
17	63.5	1.78 (m)	3	79.1	3.98 (m)
18	17.2	0.87 (3H, s)	4	72.1	4.25 (m)
19	15.3	1.24 (3H, s)	5	79.1	4.26 (m)
20	42.6	1.98 (m)	6	63.2	4.55 (dd, *J* = 12.7, 5.7 Hz), 4.39 (m)

位信号相关，H-22 与 C-17, C-20, C-21, C-23 和 C-24 位信号相关，对苷元母核上的碳进行了归属。在 NOESY 谱中，H-3 与 H-2eq、H-4eq、H-5 相关，H-5 与 H-9 相关，H-19 与 H-2ax、H-4ax、H-8 相关，H-5 和 H-19 没有相关，证明了 H-3 和 H-5 为 α-构型。H-18 与 H-21 和 H-22 相关，结合内酯环碳谱数据 C-20（δ_C 123.9）、C-21（δ_C 149.9）、C-22（δ_C 148.1）、C-23（δ_C 115.8）和 C-24（δ_C 162.6），证实不饱和内酯环为 β-构型[15-16]。综合分析二维谱，对化合物 **2** 进行碳氢信号全归属。通过 SciFinder 库系统检索，认定化合物 **2** 为新化合物，结构鉴定为 3β,14β-二羟基-3β-(2-羟基丙酰氧基)-5α-蟾酥甾-20,(22)-二烯，命名为铁筷子苷 N。具体化合物结构见图 1 和 3，NMR 数据见表 2。

4 细胞毒实验

根据课题组前期研究[4]，采用 MTT 法分别测定化合物 **1** 和 **2** 对 HCT116 细胞、A549 细胞和 HepG2 细胞的细胞毒活性，5-FU 为阳性药。结果化合物 **2** 对 3 种肿瘤细胞的半数抑制浓度（half inhibitory concentration，IC_{50}）值分别为（10.8±0.4）、（4.8±0.7）、

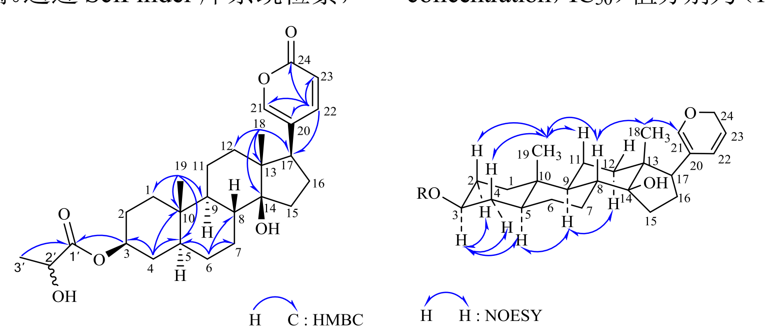


图 3 化合物 2 的关键 HMBC 和 NOESY 相关信号

Fig. 3 Key HMBC and NOESY correlations of compound 2

表 2 化合物 2 的 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 数据 (400/100 MHz, C_5D_5N)

Table 2 ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR data of compound 2 (400/100 MHz, C_5D_5N)

碳位	δ_C	δ_H	碳位	δ_C	δ_H
1	37.5	0.99 (m, H-1ax), 1.62 (m, H-1eq)	15	33.4	1.99 (m, H-15a), 1.87 (m, H-15b)
2	28.2	1.54 (m, H-2ax), 1.90 (m, H-2eq)	16	29.9	2.17 (overlapped, H-16a), 1.88 (overlapped, H-16b)
3	74.5	4.96 (overlapped)	17	51.9	2.48 (m)
4	34.7	1.37 (m, H-4ax), 1.67 (m, H-4eq)	18	17.7	0.91 (3H, s)
5	44.8	1.02 (m)	19	12.6	0.70 (3H, s)
6	29.4	1.14 (m, H- 6ax), 1.22 (m, H-6eq)	20	123.9	
7	28.4	1.17 (m, H-7ax), 2.38 (m, H-7eq)	21	149.9	7.49 (d, J = 1.6 Hz)
8	42.5	1.72 (m)	22	148.1	8.26 (dd, J = 2.5, 9.7 Hz)
9	50.4	0.88 (m)	23	115.8	6.38 (d, J = 9.7 Hz)
10	36.4		24	162.6	
11	22.3	1.19 (m, H-11ax), 1.41 (m, H-11eq)	1′	175.9	
12	41.1	1.28 (m, H-12ax), 1.44 (m, H-12eq)	2′	68.0	4.70 (q, J = 6.8 Hz)
13	49.3		3′	21.7	1.68 (d, J = 6.8 Hz)
14	84.8				

（45.3±1.8）μmol/L；化合物 **1** 对 3 种肿瘤细胞的 IC_{50} 值均大于 100 μmol/L；5-FU 对 3 种肿瘤细胞的 IC_{50} 值分别为（24.1±2.5）、（18.9±2.8）、（41.7±1.6）μmol/L。

5 讨论

本实验从小桃儿七中共分离鉴定了 2 个新的甾体类化合物，生物活性表明化合物 **2** 对 3 种肿瘤细胞表现出了较好的抗肿瘤活性，后期可针对其抗肿瘤机制进行深入研究。以上结果丰富了小桃儿七化学成分，为进一步阐明小桃儿七药效物质基础提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 宋小妹, 刘海静. 太白七药研究与应用 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2011: 208-211.

[2] 张慧. 药用植物小桃儿七和秤杆七化学成分研究及生物活性初探 [D]. 天津: 天津大学, 2018.

[3] 王盈, 苏艳芳, 杨凤英, 等. 小桃儿七中的 1 个新化合物 [J]. 中草药, 2013, 44(13): 1713-1716.

[4] Li Y Z, Huang W L, Zhang H W, *et al*. Steroidal components from the roots and rhizomes of *Helleborus thibetanus* [J]. *Phytochem Lett*, 2022, 50: 31-35.

[5] 李朋收, 范冰舵, 刘洋洋, 等. 铁筷子化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中华中医药学刊, 2014, 32(6): 1286-1289.

[6] Zhang H, Wei Z Y, Li Z P, *et al*. Three new spirostanol glycosides from *Helleborus thibetanus* [J]. *Nat Prod Res*, 2020, 34(7): 975-980.

[7] Ma L, Meng Y Y, Tu C H, *et al*. A cardiac glycoside HTF-1 isolated from *Helleborus thibetanus* Franch displays potent *in vitro* anti-cancer activity via caspase-9, MAPK and PI3K-Akt-mTOR pathways [J]. *Eur J Med Chem*, 2018, 158: 743-752.

[8] Deng L J, Hu L P, Peng Q L, *et al*. Hellebrigenin induces cell cycle arrest and apoptosis in human hepatocellular carcinoma HepG2 cells through inhibition of Akt [J]. *Chem Biol Interact*, 2014, 219: 184-194.

[9] Hou Y N, Shang C S, Meng T T, *et al*. Anticancer potential of cardiac glycosides and steroid-azole hybrids [J]. *Steroids*, 2021, 171: 108852.

[10] Zhang D D, Wang W, Li Y Z, *et al*. Two new pregnane glycosides from *Reineckia carnea* [J]. *Phytochem Lett*, 2016, 15: 142-146.

[11] Song X M, Li Y Z, Zhang Z L, *et al*. Two new spirostanol glycosides from the roots and rhizomes of *Helleborus thibetanus* Franch [J]. *Rec Nat Prod*, 2023(2): 318-328.

[12] Mai N T, Cuc N T, Anh H L, *et al*. Steroidal saponins from *Datura metel* [J]. *Steroids*, 2017, 121: 1-9.

[13] Liu X T, Wang Z Z, Xiao W, *et al*. Cholestane and spirostane glycosides from the rhizomes of *Dioscorea septemloba* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(6): 1411-1418.

[14] Qin X J, Sun D J, Ni W, *et al*. Steroidal saponins with antimicrobial activity from stems and leaves of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* [J]. *Steroids*, 2012, 77(12): 1242-1248.

[15] Zhou S W, Zheng Q F, Huang X Y, *et al*. Isolation and identification of *L*/*D*-lactate-conjugated bufadienolides from toad eggs revealing lactate racemization in amphibians [J]. *Org Biomol Chem*, 2017, 15(26): 5609-5615.

[16] Meng Y, Whiting P, Sik V, *et al*. Ecdysteroids and bufadienolides from *Helleborus torquatus* (Ranunculaceae) [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(3): 401-407.

[责任编辑 王文倩]