

长鞭红景天中脂肪族类化合物及抗疟活性研究

苟亮^{1,2}, 卯锦^{1,2}, 刘博超^{1,2}, 雷丹^{1,2}, 孙河^{1,2}, 刘蓉^{1,2}, 肖朝江^{1,2}, 姜北^{1,2*}

1. 云南省滇西抗病原植物资源筛选研究重点实验室, 云南 大理 671000

2. 大理大学药学院&药物研究所, 云南 大理 671000

摘要: 目的 研究高寒植物长鞭红景天 *Rhodiola fastigiata* 干燥全株的脂肪族类化学成分和抗疟活性。方法 采用反复硅胶柱色谱以及 RP-18、MCI、Sephadex LH-20 等多种色谱手段进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定化合物的结构。通过 SYBR Green I 法, 对分离得到的化合物进行抗疟活性筛选。结果 从长鞭红景天干燥全株 95%乙醇提取物中分离鉴定了 15 个脂肪族类化合物, 分别鉴定为 10 α -葫芦-7,24 二烯醇 (1)、 β -香树脂醇乙酸酯 (2)、豆甾烷-3-酮 (3)、豆甾-4-烯-3-酮 (4)、 β -谷甾醇 (5)、schleicheol 1 (6)、豆甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮 (7)、(22E,24R)-5 α ,8 α -epidioxyergosta-6,22-dien-3 β -ol (8)、豆甾-4-烯-6 β -醇-3-酮 (9)、3 β -羟基豆甾-5-烯-7-酮 (10)、6 α -羟基豆甾-4-烯-3-酮 (11)、豆甾烷-3,6-二醇 (12)、正二十二烷醇 (13)、二十四烷醇 (14)、去氢木香内酯 (15)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为表葫芦二烯醇; 化合物 2、13 和 14 为首次从该植物中分离得到, 化合物 3、4、6~12 和 15 为首次从红景天属中分离得到; 化合物 15 对恶性疟原虫 3D7 株具有一定抗疟活性。

关键词: 长鞭红景天; 脂肪族类化合物; 抗疟活性; 表葫芦二烯醇; β -香树脂醇乙酸酯; 豆甾烷-3,6-二醇; 去氢木香内酯
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)05-1451-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.05.004

Aliphatic chemical constituents and antimalarial activities of *Rhodiola fastigiata*

GOU Liang^{1,2}, MAO Jin^{1,2}, LIU Bochao^{1,2}, LEI Dan^{1,2}, SUN He^{1,2}, LIU Rong^{1,2}, XIAO Chaojiang^{1,2}, JIANG Bei^{1,2}

1. Yunnan Key Laboratory of Screening and Research on Anti-pathogenic Plant Resources from Western Yunnan, Dali 671000, China

2. College of Pharmacy & Institute of Materia Medica, Dali University, Dali 671000, China

Abstract: Objective To study the aliphatic chemical constituents and antimalarial activity of the dried whole plant *Rhodiola fastigiata*. **Methods** The chemical constituents from 95% ethanol extract of *R. fastigiata* were isolated and purified by repeated silica gel column chromatography, combined with the other column chromatography padded with RP-18, MCI, and sephadex LH-20, respectively, and their structures were identified by physicochemical properties and spectral data. Meanwhile, the isolated compounds were evaluated for antimalarial activity. **Results** Fifteen compounds were isolated and identified as 10 α -cucurbita-7,24-diene-3 β -ol (1), β -amyrin acetate (2), stigmastan-3-one (3), stigmast-4-en-3-one (4), β -sitosterol (5), schleicheol 1 (6), stigmast-4,6,8(14),22-tetraen-3-one (7), (22E,24R)-5 α ,8 α -epidioxyergosta-6,22-dien-3 β -ol (8), stigmast-4-en-6 β -ol-3-one (9), 7-oxositosterol (10), stigmast-4-ene-6 α -ol-3-one (11), stigmastane-3,6-diol (12), 1-docosanol (13), tetracosanol (14), and dehydrocostus lactone (15). **Conclusion** Compound 1 was a new compound and named *epi*-10 α -cucurbitadienol, compounds 2, 13 and 14 were isolated from this plant for the first time and compounds 3, 4, 6~12 and 15 were firstly isolated from *Rhodiola* genus. Compound 15 has certain antimalarial activity against *Plasmodium falciparum* 3D7 strain.

Key words: *Rhodiola fastigiata* (Hook. f. et Thoms.) S. H. Fu; aliphatic chemical constituents; antimalarial activity; *epi*-10 α -cucurbitadienol; β -amyrin acetate; stigmastane-3,6-diol; dehydrocostus lactone

收稿日期: 2023-08-30

基金项目: 国家自然科学基金地区基金项目 (81960637); 云南省滇西抗病原植物资源筛选研究重点实验室 (APR2022Y02); 云南省教育厅科学研究基金项目 (2023Y1031)

作者简介: 苟亮 (1999—), 男, 在读硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: 2970776693@qq.com

*通信作者: 姜北, 博士, 教授, 研究方向为药用植物和民族医药研究。E-mail: jiangbei@dali.edu.cn

长鞭红景天 *Rhodiola fastigiata* (Hook. f. et Thoms.) S. H. Fu, 别名宽叶红景天、竖枝景天、大理景天, 属于红景天属植物, 为多年生草本, 产于我国西藏、云南、四川等地, 生于海拔 2 500~5 400 m 的高山石砾中, 在克什米尔地区、尼泊尔、锡金和不丹也有分布^[1]。在《四川省藏药材标准(2020 年版)》中记载长鞭红景天味涩、甘、苦, 性凉; 有清热、利肺的功能, 用于治疗感冒引起的肺热、气管炎、口臭。在《云南中药资源名录》中记载其有治疗跌打的效用, 亦能够治疗血瘀、肿胀和创伤^[2]。近年来, 有关长鞭红景天的化学成分研究较少, 大多是利用质谱联用技术对化学成分进行分析, 其药理研究亦少见。本课题组前期对该植物进行抗疟活性筛选发现长鞭红景天具有一定抗疟活性, 且该植物主要生长于西南高海拔寒冷地区, 由于脂肪族化合物是高寒地区植物所含有的特征性成分之一, 具有保护植物防止冻害等多种重要生理功能, 具有一定的研究价值。为此, 本研究针对长鞭红景天中的脂肪族类化合物进行系统研究, 从长鞭红景天醇提物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 10 α -葫芦-7,24 二烯醇 (10 α -cucurbita-7,24-diene-3 β -ol, **1**)、 β -香树脂醇乙酸酯 (β -amyrin acetate, **2**)、豆甾烷-3-酮 (stigmastan-3-one, **3**)、豆甾-4-烯-3-酮 (stigmast-4-en-3-one, **4**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **5**)、schleicheol **1** (**6**)、豆甾-4,6,8(14),22-四烯-3-酮 [stigmast-4,6,8(14),22-tetraen-3-one, **7**]、(22 E ,24 R)-5 α ,8 α -epidioxyergosta-6,22-dien-3 β -ol (**8**)、豆甾-4-烯-6 β -醇-3-酮 (stigmast-4-en-6 β -ol-3-one, **9**)、3 β -羟基豆甾-5-烯-7-酮 (7-oxositosterol, **10**)、6 α -羟基豆甾-4-烯-3-酮 (stigmast-4-ene-6 α -ol-3-one, **11**)、豆甾烷-3,6-二醇 (stigmastane-3,6-diol, **12**)、正二十二烷醇 (1-docosanol, **13**)、二十四烷醇 (tetracosanol, **14**)、去氢木香内酯 (dehydrocostus lactone, **15**)。其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为表葫芦二烯醇; 化合物 **2**、**13** 和 **14** 为首次从该植物中分离得到, 化合物 **3**、**4** 和 **6**~**15** 均为首次从红景天属中分离得到。利用本课题组资源, 采用 SYBR Green I 法对化合物的抗疟活性进行筛选, 发现化合物 **15** 在 50 μ mol/L 下对恶性疟原虫 3D7 株有一定抗疟活性, 抑制率达 65.24%。

1 仪器与材料

Bruker Avance III-400 核磁共振仪 (德国布鲁克公司, TMS 为内标); Dionex Ultimate 3000 型超高

效液相色谱仪 (美国戴安公司); Bruker Daltonics MS 系统 (德国布鲁克公司); 生物光学显微镜 EX30 (宁波舜宇仪器有限公司); BSC-1000 II A2 型生物安全柜 (苏州安泰空气技术有限公司); varioskan LUX 多功能酶标仪 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 超纯水机 (上海和泰仪器有限公司); 5510E 型二氧化碳培养箱 (美国 NuAire 公司); 柱色谱用硅胶和 GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板 (青岛海洋化工厂); RE-52AA 型旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂); AL204 型电子天平 (梅特勒-托利多仪器上海有限公司); MCI gel CHP-20/P120 (75~150 μ m, 日本三菱公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶 (瑞典 Amersham Biosciences 公司); RP-18 (40~75 μ m, 日本 Fuji 公司); 环己烷 (分析纯, 西陇科技有限公司); 异丙醇 (分析纯, 上海强顺化学试剂有限公司); 石油醚、氯仿、醋酸乙酯、丙酮、甲醇均为工业级重蒸后使用; DMSO (天津市科密欧化学试剂有限公司); 氯喹二磷酸盐 (美国 Sigma 公司, 批号 BCBK7067V); SYBR Green I (美国 Molecular Probes 公司)。

本实验所用恶性疟原虫 (3D7 株) 为中国科学院上海免疫与感染研究所江陆斌课题组赠予; 所用植物样品于 2020 年 9 月采自云南德钦, 由大理大学药学院张永增博士鉴定为长鞭红景天 *Rhodiola fastigiata* (Hook.f. & Thomson) S. H. Fu, 植物标本 (20200922-7) 保存于大理大学云南省滇西抗病原植物资源筛选研究重点实验室。

2 提取与分离

长鞭红景天干燥全株 9.17 kg, 95%乙醇冷浸提取 4 次, 每次 24 h, 合并滤液, 减压浓缩得总浸膏 1 792 g, 经硅胶柱依次用石油醚、醋酸乙酯、丙酮、甲醇进行固相萃取, 得石油醚、醋酸乙酯、丙酮及甲醇 4 个萃取部位, 石油醚部位经硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯 (100:1~0:1) 梯度洗脱, 经薄层色谱检识, 合并相同流分, 得 9 个组分 Frs. 1~9。组分 Fr. 4 用硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯 (100:1) 洗脱, 得化合物 **2** (95 mg); Fr. 7 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (100:1) 洗脱, 薄层色谱检识合并相同流分, 得 3 个流分 Fr. 7-1~7-3, Fr. 7-2 经硅胶柱色谱 (环己烷-醋酸乙酯 90:1、环己烷-丙酮 60:1) 反复洗脱, 得化合物 **3** (12 mg); Fr. 8 经硅胶柱色谱以石油醚-丙酮 (100:1) 洗脱, 得 (Fr. 8-1~8-5) 5 个亚组分, Fr. 8-4 经硅胶柱色谱 (环己烷-丙酮 140:1) 洗脱, 得组分 Fr. 8-4-1~

Fr. 8-4-6, Fr. 8-4-6 再经硅胶柱色谱(环己烷-异丙醇 100:1)洗脱,得 Fr. 8-4-6-1~8-4-6-3, Fr. 8-4-6-3 又以环己烷-丙酮(100:1~0:1)多次硅胶柱色谱,得化合物 **13** (10 mg); 组分 Fr. 8-3 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 140:1)洗脱,得 Fr. 8-3-1~Fr. 8-3-8 这 8 个亚组分, Fr. 8-3-4 再经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 32:1)洗脱,得 3 个组分 Fr. 8-3-4-1~8-3-4-3, Fr. 8-3-4-1 用石油醚-丙酮系统(32:1)洗脱得(Fr. 8-3-4-1-1~8-3-4-1-4) 4 个流分, Fr. 8-3-4-1-1 再经 Sephadex LH-20 柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)洗脱,得化合物 **1** (20 mg)。醋酸乙酯固相萃取部位经硅胶柱色谱以氯仿-丙酮系统(1:0~0:1)梯度洗脱,得(Fr. A~H) 8 个组分。组分 Fr. A 用硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯系统(80:1)洗脱,薄层色谱检识合并相同流分,得(Fr. A-1~A-9), 9 个亚流分; Fr. A-7 经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 70:1)及 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)反复洗脱得化合物 **14** (25 mg); Fr. A-8 经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)洗脱,薄层色谱法检识合并相同组分,得到 6 个流分(Fr. A-8-1~A-8-6), Fr. A-8-4 经硅胶柱色谱(纯氯仿系统,石油醚-丙酮系统 55:1)反复洗脱得化合物 **4** (64 mg), Fr. A-8-5 经硅胶柱色谱(纯氯仿系统)洗脱得(Fr. A-8-5-1~Fr. A-8-5-5) 5 个流分, Fr. A-8-5-1 再经 RP-18 柱色谱(60%甲醇-水)洗脱得化合物 **15** (27 mg); Fr. B 用 MCI 柱色谱(甲醇-水 10%~100%)梯度洗脱得(Fr. B-1~B-9), 9 个亚组分, Fr. B-9 经硅胶柱色谱石油醚-丙酮洗脱(6:1)洗脱,得化合物 **5** (500 mg); Fr. B-8 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 60:1)洗脱,经薄层色谱检识合并相同组分得(Fr. B-8-1~Fr. B-8-13) 13 个亚组分, Fr. B-8-8 经多次硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯系统 5:1, 氯仿-醋酸乙酯系统 60:1)洗脱,得化合物 **6** (23 mg); Fr. B-8-3 经硅胶柱色谱以纯氯仿系统洗脱,经薄层色谱检识合并得(Fr. B-8-3-1~B-8-3-7), 7 个流分, Fr. B-8-3-2 再经硅胶柱色谱(氯仿-丙酮 80:1)洗脱,得化合物 **7** (14 mg); Fr. B-9 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)洗脱,薄层色谱检识合并相同组分得(Fr. B-9-1~B-9-3) 3 个流分, Fr. B-9-2 经硅胶柱色谱(氯仿-丙酮系统 30:1)洗脱,薄层色谱检识合并,得(Fr. B-9-2-1~B-9-2-5), 5 个流分, Fr. B-9-2-2 再经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(4:1)洗脱,得化合物 **8** (34 mg); Fr. B-

9-2-3 经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 4:1、氯仿-醋酸乙酯 10:1)多次柱色谱分离,得化合物 **9** (11 mg)、**10** (12 mg)、**11** (7 mg)。Fr. C 用硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮系统(80:1~0:1)梯度洗脱,经薄层色谱检识,合并相同流分,得 13 个流分(Fr. C-1~C-13), Fr. C-7 经 Sephadex LH-20(丙酮)洗脱,得化合物 **12** (10 mg)。

3 结构鉴定

3.1 新化合物的鉴定

化合物 **1**: 白色粉末(氯仿), mp 121~124 °C; $[\alpha]_D^{20} + 63.80$ (c 0.1 MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 201 (3.80) nm; HR-ESI-MS 给出分子离子峰 $[M+Na]^+$ 于 m/z 449.472 7, 得分子式 $C_{30}H_{50}O$, 不饱和度为 6。IR 谱图显示化合物 **1** 存在羟基(3 477、3 317 cm^{-1})和双键(1 608 cm^{-1})等特征吸收峰。 $^1\text{H-NMR}$ 谱在 δ_{H} 5.17 (1H, dd, $J=6.5, 2.1$ Hz), δ_{H} 5.10 (1H, tt, $J=7.1, 1.4$ Hz) 有 2 个烯氢质子信号, δ_{H} 3.43 (1H, t, $J=2.8$ Hz), 有 1 个连氧次甲基质子信号, δ_{H} 1.68 (3H, s)、1.60 (3H, s)、1.06 (3H, s)、1.02 (3H, s)、0.96 (3H, s)、0.86 (3H, s)、0.76 (3H, s) 有 7 个单峰甲基质子信号, δ_{H} 0.89 (3H, d, $J=6.2$ Hz) 有 1 个双重峰甲基质子信号; $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱图显示该化合物有 30 个碳原子, 包含 2 个三取代双键(δ_{C} 156.3, 131.1, 125.4, 117.8), 4 个季碳信号(δ_{C} 52.8, 42.9, 38.8, 36.4), 5 个次甲基碳信号(δ_{C} 76.6, 54.1, 46.8, 36.4, 35.4), 9 个亚甲基碳信号(δ_{C} 36.3, 33.9, 33.7, 32.3, 28.7, 28.3, 25.2, 24.3, 20.0) 和 8 个甲基碳信号(δ_{C} 28.3, 25.9, 25.4, 23.9, 21.3, 19.9, 18.7, 17.8)。以上数据表明该化合物是 1 个三萜类化合物, 与 10 α -cucurbitadienol^[3] 具有较高的结构相似性。2 个化合物的谱图数据最明显的差别在于, 10 α -cucurbitadienol 的 C-5、6 位双键(δ_{C} 141.9, 121.8)在化合物 **1** 中发生了位移(δ_{C} 156.3, 117.8), 提示化合物 **1** 与 10 α -cucurbitadienol 的差别应该在于双键的位置。通过 HMBC 谱图可知 δ_{H} 2.14 (1H, ddd, $J=18.4, 10.0, 2.1$ Hz, H-6a) 与 C-7 (δ_{C} 117.8) 和 C-8 (δ_{C} 156.3) 相关, δ_{H} 5.17 (dd, $J=6.6, 2.1$ Hz, H-7) 与 C-5 (δ_{C} 35.4)、C-6 (δ_{C} 24.3)、C-9 (δ_{C} 36.4) 和 C-14 (δ_{C} 52.8) 相关, 可确定该化合物结构中环内双键在 C-7、8 位。通过 $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ 和 HMBC 谱图的分析发现, 化合物 **1** 除 C-7、8 位双键替换了 10 α -cucurbitadienol 的 C-5、6 位双键外, 其余结构均与 10 α -cucurbitadienol 一致。因为 δ_{H} 3.43 (1H, t, $J=2.8$ Hz) 的质子信号暗示 H-3 为 α 构

型, 又通过 ROESY 谱观察到 Me-21/H-17, Me-18/Me-19, Me-19/H-5, H-10/H-3 的相关信号, 故确定了化合物的相对构型, 其结构符合葫芦烷型三萜结构特征。综上鉴定该化合物结构为 10 α -cucurbita-7,24-diene-3 β -ol, 通过 SciFinder 库系统检索, 认定该化合物为新化合物, 命名为表葫芦二烯醇。化合物结构见图 1, 重要相关关系见图 2, NMR 数据见表 1。

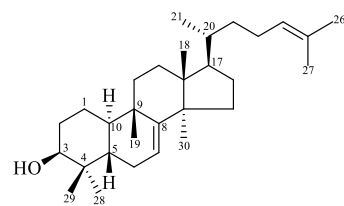


图 1 化合物 1 的结构

Fig. 1 Structure of compound 1

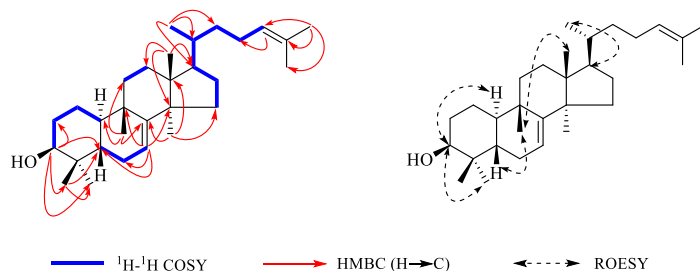


图 2 化合物 1 的关键 1H-1H COSY、HMBC 和 NOESY 相关信号

Fig. 2 Key ^1H - ^1H COSY, HMBC and NOESY correlations of compound 1表 1 化合物 1 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据 (400/100 MHz, CDCl_3)Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound 1 (400/100 MHz, CDCl_3)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	1.41 (2H, m)	20.0	16	1.71 (1H, overlapped), 1.69 (1H, overlapped)	28.7
2	1.94 (1H, overlapped), 1.69 (1H, overlapped)	28.3	17	1.49 (1H, m)	54.1
3	3.43 (1H, t, $J=2.9$ Hz)	76.6	18	0.86 (3H, s)	23.9
4		38.8	19	1.06 (3H, s)	21.3
5	1.94 (1H, overlapped)	35.4	20	1.37 (1H, overlapped)	36.4
6	2.14 (1H, ddd, $J=18.4, 10.0, 2.1$ Hz)	24.3	21	0.89 (3H, d, $J=6.3$ Hz)	18.7
	1.84 (1H, overlapped)		22	1.44 (1H, overlapped), 1.02 (1H, overlapped)	36.3
7	5.17 (dd, $J=6.6, 2.1$ Hz)	117.8	23	2.05 (1H, m)	25.2
8		156.3		1.87 (1H, overlapped)	
9		36.4	24	5.10 (1H, tt, $J=7.1, 1.4$ Hz)	125.4
10	1.08 (1H, overlapped)	46.8	25		131.1
11	1.64 (1H, overlapped), 1.43 (1H, overlapped)	32.3	26	1.68 (3H, s)	25.9
12	1.75 (1H, overlapped), 1.65 (1H, overlapped)	33.9	27	1.60 (3H, s)	17.8
13		42.9	28	0.96 (3H, s)	25.4
14		52.8	29	0.76 (3H, s)	19.9
15	1.88 (1H, overlapped), 1.42 (1H, overlapped)	33.7	30	1.02 (3H, s)	28.3

3.2 已知化合物的鉴定

化合物 2: 无色针晶(氯仿), $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.17 (1H, t, $J=3.7$ Hz, H-12), 4.49 (1H, m, H-3), 2.04 (3H, s, $-\text{CH}_3\text{CO}$), 1.93 (1H, m, H-8), 1.88 (1H, m, H-2a), 1.85 (1H, m, H-11a), 1.81 (1H, m, H-2b), 1.78 (1H, m, H-16a), 1.76 (1H, m, H-15a), 1.75 (1H, m, H-11b), 1.70 (1H, m, H-1a), 1.69

(1H, m, H-15b), 1.68 (1H, m, H-16b), 1.54 (1H, m, H-19a), 1.52 (2H, m, H-6), 1.50 (1H, m, H-7a), 1.44 (2H, m, H-22), 1.41 (1H, m, H-7b), 1.38 (1H, m, H-1b), 1.31 (1H, m, H-21a), 1.27 (1H, m, H-9), 1.22 (1H, m, H-21b), 1.12 (3H, s, H-27), 1.10 (1H, m, H-19b), 1.08 (1H, m, H-5), 0.96, 0.95 (each 3H, overlapped, H-25, 26), 0.86, 0.86, 0.86, 0.86 (12H, overlapped, $4\times\text{CH}_3$,

H-23, 24, 29, 30), 0.82 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.3 (C-1), 23.6 (C-2), 80.9 (C-3), 37.7 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.6 (C-7), 39.8 (C-8), 47.6 (C-9), 37.1 (C-10), 23.5 (C-11), 121.6 (C-12), 145.2 (C-13), 41.7 (C-14), 26.1 (C-15), 26.9 (C-16), 32.5 (C-17), 47.2 (C-18), 46.8 (C-19), 31.1 (C-20), 34.7 (C-21), 37.1 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 16.7 (C-25), 16.8 (C-26), 26.0 (C-27), 28.4 (C-28), 33.4 (C-29), 23.7 (C-30), 171.0 ($-\text{CH}_3\text{CO}$), 21.4 ($-\text{CH}_3\text{CO}$)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为 β -树脂醇乙酸酯。

化合物 **3**: 白色粉末 (氯仿), $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.35 (2H, m, H-2), 2.24 (2H, m, H-4), 1.82 (2H, m, H-1), 1.81 (1H, m, H-5), 1.76 (1H, m, H-12a), 1.67 (1H, m, H-16a), 1.66 (1H, m, H-7a), 1.63 (1H, m, H-25), 1.60 (1H, m, H-16b), 1.55 (1H, m, H-14), 1.54 (1H, m, H-9), 1.43 (1H, m, H-7b), 1.42 (1H, m, H-15a), 1.41 (1H, m, H-11a), 1.39 (1H, m, H-20), 1.36 (1H, m, H-11b), 1.34 (1H, m, H-22a), 1.31 (1H, m, H-6a), 1.26 (2H, m, H-23), 1.23 (2H, m, H-28), 1.20 (1H, m, H-6b), 1.17 (1H, m, H-22b), 1.14 (1H, m, H-17), 1.06 (1H, m, H-24), 1.00 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.82~0.85 (6H, m, H-26, 29), 0.80 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.67 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.7 (C-1), 38.4 (C-2), 210.2 (C-3), 44.9 (C-4), 46.8 (C-5), 29.1 (C-6), 31.9 (C-7), 35.5 (C-8), 53.9 (C-9), 35.8 (C-10), 21.6 (C-11), 40.0 (C-12), 42.7 (C-13), 56.3 (C-14), 24.4 (C-15), 28.4 (C-16), 56.4 (C-17), 12.2 (C-18), 11.6 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.9 (C-24), 29.2 (C-25), 19.9 (C-26), 19.1 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为豆甾烷-3-酮。

化合物 **4**: 白色粉末 (氯仿), $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.72 (1H, s, H-4), 2.41 (2H, m, H-2), 2.35 (2H, m, H-6), 1.83 (2H, m, H-1), 1.67 (1H, m, H-16a), 1.62 (1H, m, H-25), 1.61 (1H, m, H-8), 1.60 (1H, m, H-12a), 1.59 (1H, m, H-16b), 1.57 (1H, m, H-11a), 1.53 (2H, m, H-7), 1.52 (1H, m, H-12b), 1.50 (1H, m, H-14), 1.42 (1H, m, H-15a), 1.42 (1H, m, H-11b), 1.39 (1H, m, H-20), 1.34 (1H, m, H-22a), 1.26 (2H, m, H-23), 1.25 (1H, m, H-15b), 1.23 (2H, m, H-28), 1.15 (1H, m, H-22b), 1.17 (3H, s, H-19), 1.14 (1H, m, H-17),

1.05 (1H, m, H-24), 1.01 (1H, m, H-9), 0.91 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.83 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-29), 0.82 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-26), 0.80 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-27), 0.70 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 35.8 (C-1), 33.9 (C-2), 199.9 (C-3), 123.8 (C-4), 171.9 (C-5), 33.0 (C-6), 32.1 (C-7), 35.7 (C-8), 53.9 (C-9), 38.7 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 42.4 (C-13), 55.9 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.1 (C-17), 12.0 (C-18), 17.5 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21), 34.1 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.2 (C-25), 19.9 (C-26), 19.1 (C-27), 23.1 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **5**: 白色粉末 (氯仿), $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.35 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, H-6), 3.51 (1H, m, H-3), 2.27 (2H, m, H-4), 1.94 (1H, m, H-1a), 1.83 (2H, m, H-7), 1.77 (1H, m, H-11a), 1.76 (1H, m, H-1b), 1.70 (2H, m, H-2), 1.65 (1H, m, H-16a), 1.63 (1H, m, H-25), 1.61 (1H, m, H-12a), 1.55 (1H, m, H-15a), 1.54 (1H, m, H-11b), 1.51 (1H, m, H-12b), 1.43 (1H, m, H-8), 1.42 (1H, m, H-17), 1.40 (1H, m, H-20), 1.36 (1H, m, H-16a), 1.34 (1H, m, H-22a), 1.32 (1H, m, H-15b), 1.27 (2H, m, H-23), 1.24 (2H, m, H-28), 1.17 (1H, m, H-22b), 1.15 (1H, m, H-14), 1.06 (1H, m, H-24), 1.00 (3H, s, H-19), 0.96 (1H, m, H-9), 0.91 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 0.84 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-29), 0.83 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-27), 0.80 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-26), 0.67 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.3 (C-1), 32.0 (C-2), 71.94 (C-3), 42.4 (C-4), 140.8 (C-5), 121.8 (C-6), 31.7 (C-7), 32.0 (C-8), 50.2 (C-9), 36.6 (C-10), 21.2 (C-11), 39.9 (C-12), 42.4 (C-13), 56.8 (C-14), 24.4 (C-15), 28.4 (C-16), 56.1 (C-17), 12.0 (C-18), 19.9 (C-19), 36.3 (C-20), 19.55 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.9 (C-24), 29.2 (C-25), 18.7 (C-26), 19.2 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 β -谷甾醇。

化合物 **6**: 无色油状液体 (氯仿), $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.42 (1H, s, H-6), 3.52 (1H, m, H-7), 3.34 (1H, m, H-3), 3.27 (3H, s, 7-OMe), 2.30 (2H, m, H-4), 1.83 (1H, m, H-14), 1.76 (1H, m, H-1a), 1.70 (1H, m, H-2a), 1.68 (1H, m, H-8), 1.66 (1H, m, H-2b), 1.63 (1H, m, H-25), 1.60 (1H, m, H-12a), 1.59 (1H, m, H-15a), 1.55 (1H, m, H-12b), 1.53 (1H, m, H-11a), 1.44 (1H, m, H-1b), 1.42 (1H, m, H-11b),

1.39 (1H, m, H-16a), 1.38 (1H, m, H-20), 1.37 (1H, m, H-15b), 1.35 (1H, m, H-22a), 1.32 (1H, m, H-16b), 1.28 (2H, m, H-23), 1.26 (1H, m, H-9), 1.24 (2H, m, H-28), 1.19 (1H, m, H-17), 1.17 (1H, m, H-22b), 1.04 (1H, m, H-24), 1.02 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.83 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-29), 0.82 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 0.79 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-26), 0.67 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.0 (C-1), 31.7 (C-2), 71.5 (C-3), 42.0 (C-4), 144.1 (C-5), 121.5 (C-6), 82.0 (C-7), 37.2 (C-8), 48.5 (C-9), 36.5 (C-10), 21.3 (C-11), 39.7 (C-12), 42.9 (C-13), 56.5 (C-14), 25.8 (C-15), 28.6 (C-16), 55.6 (C-17), 11.9 (C-18), 19.1 (C-19), 36.2 (C-20), 18.9 (C-21), 34.0 (C-22), 26.0 (C-23), 45.9 (C-24), 29.2 (C-25), 19.1 (C-26), 19.9 (C-27), 23.1 (C-28), 12.1 (C-29), 54.9 (7-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为 schleicheol 1。

化合物 **7**: 油状液体 (氯仿), $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.60 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-7), 6.02 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-6), 5.73 (1H, s, H-4), 5.22 (2H, dd, $J = 10.9, 7.4$ Hz, H-22, 23), 2.53 (1H, m, H-9), 2.51 (1H, m, H-2a), 2.42 (1H, m, H-2b), 2.12 (2H, m, H-15), 2.05 (1H, m, H-20), 1.79 (2H, m, H-1), 1.73 (1H, m, H-11a), 1.64 (1H, m, H-16a), 1.63 (1H, m, H-12a), 1.60 (1H, m, H-11b), 1.59 (1H, m, H-12b), 1.58 (1H, m, H-24), 1.57 (1H, m, H-25), 1.52 (1H, m, H-16b), 1.36 (1H, m, H-28a), 1.28 (1H, m, H-17), 1.22 (1H, m, H-28b), 1.05 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-21), 0.98 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-18), 0.92 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.85 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.83 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 34.2 (C-1, 2), 199.7 (C-3), 123.1 (C-4), 164.6 (C-5), 124.5 (C-6), 134.2 (C-7), 124.5 (C-8), 44.4 (C-9), 36.8 (C-10), 22.8 (C-11), 35.6 (C-12), 44.1 (C-13), 156.3 (C-14), 25.4 (C-15), 27.8 (C-16), 55.7 (C-17), 19.7 (C-18), 16.7 (C-19), 39.5 (C-20), 21.3 (C-21), 135.1 (C-22), 132.6 (C-23), 42.9 (C-24), 33.2 (C-25), 17.8 (C-26), 20.1 (C-27), 19.1 (C-28), 14.3 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 stigmast-4,6,8(14),22-tetraen-3-one。

化合物 **8**: 白色粉末 (氯仿), $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.49 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-7), 6.21 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 5.11~5.23 (2H, m, H-22, 23), 3.95 (1H, m, H-3), 2.10 (1H, m, H-20), 2.07

(1H, m, H-4a), 1.99 (1H, m, H-4b), 1.88 (1H, m, H-24), 1.83 (1H, m, H-12a), 1.81 (1H, m, H-1a), 1.79 (1H, m, H-2a), 1.67 (1H, m, H-14), 1.58 (1H, m, H-1b), 1.57 (1H, m, H-2b), 1.54 (1H, m, H-25), 1.53 (1H, m, H-9), 1.52 (1H, m, H-15a), 1.51 (1H, m, H-16a), 1.50 (1H, m, H-11a), 1.48 (1H, m, H-15b), 1.46 (1H, m, H-16b), 1.44 (1H, m, H-17), 1.23 (1H, m, H-11b), 1.20 (1H, m, H-12b), 0.98 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.88 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-28), 0.86 (3H, s, H-19), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.81 (3H, s, H-18), 0.79 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-26); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 34.7 (C-1), 30.1 (C-2), 66.4 (C-3), 36.9 (C-4), 82.3 (C-5), 135.5 (C-6), 130.8 (C-7), 79.5 (C-8), 51.1 (C-9), 37.0 (C-10), 23.4 (C-11), 39.4 (C-12), 44.6 (C-13), 51.7 (C-14), 20.7 (C-15), 28.7 (C-16), 56.2 (C-17), 12.9 (C-18), 18.2 (C-19), 39.8 (C-20), 20.9 (C-21), 135.3 (C-22), 132.3 (C-23), 42.8 (C-24), 33.1 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.6 (C-28)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 (22*E*,24*R*)-5 α ,8 α -epidioxyergosta-6,22-dien-3 β -ol。

化合物 **9**: 白色粉末 (氯仿), $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.78 (1H, s, H-4), 4.32 (1H, t, $J = 2.8$ Hz, H-6), 2.48 (2H, m, H-2), 2.02 (1H, m, H-1a), 2.00 (1H, m, H-7a), 1.97 (1H, m, H-1b), 1.71 (1H, m, H-8), 1.69 (1H, m, H-16a), 1.63 (1H, m, H-25), 1.61 (1H, m, H-12a), 1.59 (1H, m, H-16b), 1.56 (1H, m, H-11a), 1.55 (1H, m, H-14), 1.53 (1H, m, H-12b), 1.46 (1H, m, H-11b), 1.39 (1H, m, H-7b), 1.38 (1H, m, H-20), 1.36 (2H, m, H-15), 1.35 (3H, s, H-19), 1.31 (1H, m, H-22a), 1.30 (1H, m, H-23a), 1.25 (1H, m, H-23b), 1.23 (2H, m, H-28), 1.16 (1H, m, H-22b), 1.13 (1H, m, H-17), 1.06 (1H, m, H-24), 1.02 (1H, m, H-9), 0.90 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.83 (3H, t, $J = 7.8$ Hz, H-29), 0.81 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-26), 0.78 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 0.72 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.1 (C-1), 34.3 (C-2), 200.9 (C-3), 126.2 (C-4), 169.1 (C-5), 73.1 (C-6), 38.6 (C-7), 29.8 (C-8), 53.6 (C-9), 38.1 (C-10), 21.1 (C-11), 39.6 (C-12), 42.5 (C-13), 55.9 (C-14), 24.2 (C-15), 28.3 (C-16), 56.1 (C-17), 12.1 (C-18), 19.9 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.5 (C-26), 19.1 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为豆

甾-4-烯-6 β -醇-3-酮。

化合物 **10**: 白色粉末 (氯仿), $C_{29}H_{48}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.68 (1H, s, H-6), 3.66 (1H, m, H-3), 2.39 (2H, m, H-4), 2.23 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-8), 1.90 (1H, m, H-9), 1.85 (1H, m, H-1a), 1.75 (1H, m, H-2a), 1.72 (1H, m, H-14), 1.71 (1H, m, H-16a), 1.68 (1H, m, H-2b), 1.63 (1H, m, H-27), 1.62 (1H, m, H-11a), 1.57 (2H, m, H-12), 1.50 (1H, m, H-11b), 1.48 (1H, m, H-15a), 1.47 (1H, m, H-20), 1.42 (1H, m, H-16b), 1.40 (1H, m, H-15b), 1.35 (1H, m, H-22a), 1.34 (1H, m, H-1b), 1.26 (2H, m, H-23), 1.24 (2H, m, H-28), 1.19 (3H, s, H-19), 1.17 (1H, m, H-17), 1.16 (1H, m, H-22b), 1.06 (1H, m, H-24), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.84 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-29), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.80 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-27), 0.67 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 36.4 (C-1), 31.2 (C-2), 70.5 (C-3), 41.9 (C-4), 165.4 (C-5), 126.1 (C-6), 202.6 (C-7), 45.5 (C-8), 49.9 (C-9), 38.4 (C-10), 21.3 (C-11), 38.7 (C-12), 43.1 (C-13), 50.0 (C-14), 26.4 (C-15), 28.6 (C-16), 54.7 (C-17), 12.1 (C-18), 17.4 (C-19), 36.2 (C-20), 19.1 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.2 (C-25), 19.1 (C-26), 19.9 (C-27), 23.1 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 3 β -羟基豆甾-5-烯-7-酮。

化合物 **11**: 白色粉末 (氯仿), $C_{29}H_{48}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.17 (1H, s, H-4), 4.31 (1H, m, H-6), 2.38 (2H, m, H-2), 1.97 (2H, m, H-1), 1.89 (1H, m, H-7a), 1.65 (1H, m, H-16a), 1.62 (1H, m, H-7b), 1.60 (1H, m, H-8), 1.59 (1H, m, H-16b), 1.58 (1H, m, H-25), 1.57 (2H, m, H-12), 1.55 (1H, m, H-14), 1.47 (2H, m, H-11), 1.35 (1H, m, H-20), 1.34 (2H, m, H-15), 1.33 (1H, m, H-22a), 1.24 (2H, m, H-23), 1.21 (2H, m, H-28), 1.17 (3H, s, H-19), 1.14 (1H, m, H-22b), 1.09 (1H, m, H-17), 1.03 (1H, m, H-24), 1.01 (1H, m, H-9), 0.91 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.84 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, H-29), 0.83 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-27), 0.81 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-26), 0.69 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 36.3 (C-1), 33.9 (C-2), 199.8 (C-3), 119.7 (C-4), 171.1 (C-5), 68.7 (C-6), 41.5 (C-7), 34.2 (C-8), 53.8 (C-9), 39.0 (C-10), 21.1 (C-11), 39.5 (C-12), 42.5 (C-13), 55.6 (C-14), 24.2 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 12.1 (C-18), 18.8 (C-19), 36.2 (C-20), 18.4 (C-21), 33.9 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.9 (C-

26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **11** 为 6 α -羟基豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **12**: 白色粉末 (氯仿), $C_{29}H_{52}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.57 (1H, m, H-3), 3.42 (1H, dt, $J = 11.0$ Hz, 4.0 Hz, H-6), 1.96 (1H, m, H-5), 1.80 (1H, m, H-4a), 1.78 (1H, m, H-12a), 1.70 (1H, m, H-7a), 1.68 (1H, m, H-16a), 1.65 (2H, m, H-2), 1.64 (1H, m, H-8), 1.63 (1H, m, H-4b), 1.62 (1H, m, H-25), 1.59 (1H, m, H-16b), 1.58 (1H, m, H-7b), 1.46 (2H, m, H-1), 1.44 (1H, m, H-15a), 1.41 (2H, m, H-11), 1.40 (1H, m, H-12b), 1.40 (1H, m, H-20), 1.39 (1H, m, H-17), 1.35 (1H, m, H-22a), 1.27 (1H, m, H-23a), 1.24 (2H, m, H-28), 1.23 (1H, m, H-23b), 1.23 (1H, m, H-15b), 1.17 (1H, m, H-22b), 1.12 (1H, m, H-14), 1.06 (1H, m, H-24), 0.91 (1H, m, H-9), 0.90 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21), 0.79~0.85 (12H, overlapped, H-19, 26, 27, 29), 0.64 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.3 (C-1), 31.1 (C-2), 71.3 (C-3), 32.3 (C-4), 51.7 (C-5), 69.6 (C-6), 41.7 (C-7), 34.3 (C-8), 53.8 (C-9), 36.3 (C-10), 21.2 (C-11), 39.9 (C-12), 42.6 (C-13), 56.2 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.1 (C-17), 12.1 (C-18), 13.5 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.2 (C-25), 19.9 (C-26), 19.3 (C-27), 23.1 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为豆甾烷-3,6-二醇。

化合物 **13**: 白色粉末 (氯仿), $C_{22}H_{46}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.63 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1), 1.55 (2H, m, H-2), 1.24 (38H, brs, H-3~21), 0.87 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-22)。EI-MS m/z : 325 (M-H), 308 (M-H₂O), 280 (M-H₂O-CH₂=CH₂), 以后出现的系列质量数递减 14 (CH₂) 的碎片峰, 其裂解规律完全符合高级直链脂肪醇的特征。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为正二十二烷醇。

化合物 **14**: 白色粉末 (氯仿), $C_{24}H_{50}O$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.63 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, H-1), 1.55 (2H, m, H-2), 1.24 (42H, brs, H-3~23), 0.87 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-24)。EI-MS m/z : 336 (M-H₂O), 308 (M-H₂O-CH₂=CH₂), 以后出现的系列质量数递减 14 (CH₂) 的碎片峰, 其裂解规律完全符合高级直链脂肪醇的特征。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为二十四烷醇。

化合物 **15**: 油状液体 (氯仿), $C_{15}H_{18}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.20 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-13a), 5.48 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-13b), 5.25 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-15a), 5.05 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-15b), 4.88 (1H, s, H-14a), 4.79 (1H, s, H-14b), 3.95 (1H, t, $J = 9.2$ Hz, H-6), 2.82~2.93 (3H, m, H-1, 5, 7), 2.44~2.54 (3H, m, H-3a, 3b, 9a), 2.10~2.27 (2H, m, H-8a, 9b), 1.81~1.97 (2H, m, H-2a, H-2b), 1.34~1.45 (1H, m, H-8b); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 45.1 (C-1), 32.6 (C-2), 30.3 (C-3), 151.4 (C-4), 52.0 (C-5), 85.4 (C-6), 47.6 (C-7), 31.0 (C-8), 36.4 (C-9), 149.3 (C-10), 139.7 (C-11), 170.4 (C-12), 120.3 (C-13), 109.6 (C-14), 112.6 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为去氢木香内酯。

4 生物活性研究

利用本课题组资源, 对分离得到的化合物进行抗疟活性筛选。采用 SYBR Green I 法^[17], 筛选化合物的抗疟活性。样品均用 DMSO 配制为 10 mmol/L 储备液, 最终检测体系中疟原虫感染率为 1%, 红细胞压积 2%。实验设置空白组 (配制的无虫血和 1% DMSO 溶液), 阳性对照组 (配制的含虫血和阳性药氯喹二磷酸盐溶液), 阴性对照组 (配制的含虫血和 1% DMSO 溶液) 及样品组 (配制的含虫血和样品溶液), 各组中所需母液按 1:1 加入 96 孔板, 各给药组均设 50、5 $\mu\text{mol/L}$ 2 个检测浓度, 每个浓度做 3 次技术重复。铺板完成后在 CO_2 孵育箱孵育 72 h, 孵育结束后按照 SYBR Green I 法测定荧光, 计算抑制率。通过初步筛选, 发现化合物 **15** 在 50 $\mu\text{mol/L}$ 下对恶性疟原虫 3D7 株有一定抑制作用, 抑制率达 $(65.24 \pm 13.21)\%$, 而在 5 $\mu\text{mol/L}$ 浓度下对恶性疟原虫 3D7 株无抑制作用 [阳性对照药氯喹二磷酸盐在 0.5 $\mu\text{mol/L}$ 下对恶性疟原虫 3D7 株抑制率为 $(95.12 \pm 0.37)\%$]。

5 讨论

本实验采用多种柱色谱分离手段以及单体化合物鉴定方法, 从长鞭红景天干燥全株的醇提取物中分离鉴定出 15 个脂肪族类化合物, 其中包含 2 个三萜类成分 (化合物 **1** 和 **2**)、1 个倍半萜类化合物 (化合物 **15**)、10 个甾体类化合物 (化合物 **3**~**12**) 以及 2 个脂肪醇 (化合物 **13** 和 **14**), 其中以甾体类成分居多。倍半萜类化合物 **15** 在 50 $\mu\text{mol/L}$ 浓度下表现出较好的抗疟活性。根据文献^[18-20]报道, 一些甾体和萜类化合物具有优异的抗菌、抗炎、抗癌、抗

疟和免疫抑制等生物活性, 包括本实验分离得到的化合物 β -香树脂醇乙酸酯 (**2**) 具有高抗疟活性^[21]、 β -谷甾醇 (**5**) 具有抗真菌和抗菌活性^[22]。因此, 本实验对长鞭红景天物质基础的研究使得对该植物中脂肪族类化学成分和抗疟活性物质有了基本的认识, 同时一定程度上揭示了长鞭红景天在传统用药中具有治疗气管炎、口臭和创伤等的物质来源, 进一步为该植物的深入研究与开发利用创造了条件。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1984: 181.
- [2] Li T, Zhang H. Application of microscopy in authentication of traditional Tibetan medicinal plants of five *Rhodiola* (Crassulaceae) alpine species by comparative anatomy and micromorphology [J]. *Microsc Res Tech*, 2008, 71(6): 448-458.
- [3] 杨大松, 魏建国, 杨永平, 等. 黄苞大戟化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(23): 4094-4098.
- [4] 肖寒, 郭友朋, 李治周, 等. 东北铁线莲地上部位化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2022, 53(16): 4934-4939.
- [5] 赵友兴, 李承森, 罗晓东, 等. 上新世华山松化石中的甾体化合物 [J]. 有机化学, 2005, 25(9): 1100-1102.
- [6] 开亮, 蔡月, 付艳辉, 等. 草叶山姜的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(5): 717-721.
- [7] 梁永红, 黄秀英, 姚慧莹, 等. 达乌里苘芭化学成分的研究 [J]. 中成药, 2023, 45(8): 2593-2602.
- [8] 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.
- [9] Aguilar-Guadarrama A B, Rios M Y. Flavonoids, sterols and lignans from *Cochlospermum vitifolium* and their relationship with its liver activity [J]. *Molecules*, 2018, 23(8): 1952.
- [10] 胡晓峰, 柴海全, 贾林川, 等. 一株太子参内生真菌 *Aspergillus terreus* TZS-201607 中抗肿瘤活性代谢产物研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2021, 33(7): 1156-1164.
- [11] 黄建猷, 卢文杰, 谭晓, 等. 广西特色药材退黄藤化学成分分离与鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(16): 49-52.
- [12] 杜冬生, 秦艳, 程志红, 等. 紫花地丁的化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(9): 2007-2012.
- [13] 汪云松, 黄荣, 张洪彬, 等. 红背桂花化学成份研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2009, 17(2): 156-159.
- [14] 瞿江媛, 王梦月, 王春明, 等. 玉簪抗炎活性部位及化

- 学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(2): 217-221.
- [15] 卢澄生, 张强, 曾洁, 等. 壮药黄皮血藤化学成分研究 [J]. 中药材, 2020, 43(7): 1635-1638.
- [16] Mousa W K, Schwan A L, Raizada M N. Characterization of antifungal natural products isolated from endophytic fungi of finger millet (*Eleusine coracana*) [J]. *Molecules*, 2016, 21(9): 1171.
- [17] 程慧芳, 赵青, 高娟, 等. SYBR Green I 法体外评价胆碱衍生物的抗恶性疟原虫活性 [J]. 中国寄生虫学与寄生虫病杂志, 2015, 33(3): 196-199.
- [18] 赵金鑫, 岳建民. 药用植物中新颖结构活性天然分子的发现与研究 (2012—2022 年) [J]. 中国科学: 化学, 2023, 53(3): 259-276.
- [19] Ermolenko E V, Imbs A B, Glorizova T A, *et al.* Chemical diversity of soft coral steroids and their pharmacological activities [J]. *Mar Drugs*, 2020, 18(12): 613.
- [20] Savić M P, Sakač M N, Kuzminac I Z, *et al.* Structural diversity of bioactive steroid compounds isolated from soft corals in the period 2015-2020 [J]. *J Steroid Biochem Mol Biol*, 2022, 218: 106061.
- [21] El-Desouky S K, Gamal-Eldeen A M. Cytotoxic and anti-inflammatory activities of some constituents from the floral buds of *Syringa patula* [J]. *Pharm Biol*, 2009, 47(9): 872-877.
- [22] Kiprono P C, Kaberia F, Keriko J M, *et al.* The in vitro anti-fungal and anti-bacterial activities of beta-sitosterol from *Senecio lyratus* (Asteraceae) [J]. *Z Naturforsch C*, 2000, 55(5/6): 485-488.

[责任编辑 王文倩]