

河口五层龙石油醚部分的化学成分研究

许浩楠¹, 王浩鑫¹, 陈 林¹, 谢红茜¹, 郝俊杰², 丁祖霄³, 罗艳秋¹, 江志勇^{1*}

1. 云南中医药大学民族医药学院 云南省傣医药与彝医药重点实验室 云南省高校民族药现代研究重点实验室, 云南 昆明 650500

2. 云南中医药大学中药学院, 云南 昆明 650500

3. 昆明医科大学药学院, 云南 昆明 650500

摘要: **目的** 对河口五层龙 *Salacia obovatilimba* 石油醚部分进行化学成分研究。**方法** 采用硅胶柱色谱、MCI、Sephadex LH-20 柱色谱和半制备型高效液相色谱等分离手段进行分离纯化, 根据理化性质和现代波谱技术对化合物结构进行鉴定。**结果** 从河口五层龙枝叶 90%乙醇提取物的石油醚萃取部分分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为 22 β ,28-dihydroxyfriedelan-3-one (1)、22 β -hydroxyfriedelan-3-one (2)、乌苏酸 (3)、28-hydroxyfriedelan-3-one (4)、22 β -hydroxyfriedel-1-ene (5)、 β -cyclocostunolide (6)、methyl 4-hydroxybenzoate (7)、4,6-dihydroxy-2-methoxyacetophenone (8)。**结论** 化合物 1、2 为新木栓烷型三萜, 命名为河口五层龙醇 A、河口五层龙醇 B。所有化合物均为首次从河口五层龙中分离得到; 除化合物 3、4 外, 其余化合物均为首次从五层龙属植物中分离得到。

关键词: 翅子藤科; 河口五层龙; 木栓烷型三萜; 乌苏酸; 河口五层龙醇 A; 河口五层龙醇 B

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2024)20-6838-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.20.002

Chemical constituents from petroleum ether extract of *Salacia obovatilimba*

XU Haonan¹, WANG Haoxin¹, CHEN Lin¹, XIE Hongxi¹, HAO Junjie², DING Zuxiao³, LUO Yanqiu¹, JIANG Zhiyong¹

1. Yunnan University of Chinese Medicine, School of Ethnomedicine; Key Laboratory of Dai and Yi Medicine in Yunnan Province; Key Laboratory of Modern Research on Ethnic Medicine in Yunnan Provincial Universities, Kunming 650500, China

2. Yunnan University of Chinese Medicine, School of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650500, China

3. Kunming Medical University, School of Pharmacy, Kunming 650500, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of the petroleum ether extract of *Salacia obovatilimba*. **Methods** The chemical constituents of the petroleum ether fraction from 90% ethanol extract of *S. obovatilimba* branches and leaves was investigated by silica gel, MCI, Sephadex LH-20 and semi-preparative high performance liquid chromatography, the structural identification of the isolates were carried out by spectroscopic analysis. **Results** Eight compounds were obtained from the petroleum ether extract of *S. obovatilimba*. Their structures were identified as 22 β ,28-dihydroxyfriedelan-3-one (1), 22 β -hydroxyfriedelan-3-one (2), ursolic acid (3), 28-hydroxyfriedelan-3-one (4), 22 β -hydroxyfriedel-1-ene (5), β -cyclocostunolide (6), methyl 4-hydroxybenzoate (7), and 4,6-dihydroxy-2-methoxyacetophenone (8). **Conclusion** Compounds 1 and 2 were new friedelane triterpenoids named obovatilinol A and obovatilinol B. All compounds were firstly isolated from *S. obovatilimba*, and compounds 1, 2, 5–8 were isolated from the plants of *Salacia* genus for the first time.

Key words: Hippocrateaceae; *Salacia obovatilimba* S. Y. Bao; friedelane triterpenoids; ursolic acid; obovatilinol A; obovatilinol B

五层龙属 *Salacia* Linn. 植物属于翅子藤科 (Hippocrateaceae), 多为攀缘状灌木或小乔木, 主要

收稿日期: 2024-07-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (82360688); 云南省中医药联合专项重点项目 (202101AZ070001-164); 云南省教育厅高原特色民族药用植物研究科技创新团队; 国家中医药管理局高水平中医药重点学科建设项目-傣药学 (Zyyzdxk-2023192)

作者简介: 许浩楠, 硕士研究生, 研究方向为中药化学。E-mail: 1634879562@qq.com

*通信作者: 江志勇, 教授, 主要从事天然抗肿瘤及降糖活性成分的发现。E-mail: jiangzy2010@163.com

分布在热带地区。我国有 10 余种，主要分布于海南、广东及其沿海岛屿、广西、贵州、云南等地^[1]。五层龙作为民间药用植物，具有祛风通络、通经活血的功效；主治风湿、腰痛，可治疗风湿性关节痛、腰肌劳损、体虚无力等。现代药理研究发现该植物还有降血糖、保肝、抗氧化、调脂减肥、抗菌和防醉醒酒的作用^[2]。前期研究显示，该属植物的主要化学成分包括木栓烷型三萜^[3-9]、降碳甾甲基型三萜^[10]、羽扇豆烷型三萜^[11]、齐墩果烷型三萜^[12]等。此外，还有报道其中含有倍半萜及二萜^[13-14]、黄酮^[15]、木脂素^[16]以及甾盐^[17]等类型的化合物。现代药理研究发现五层龙属植物具有较好的 α -葡萄糖苷酶抑制作用^[18-20]。河口五层龙 *S. obovatilimba* S. Y. Bao 为云南省特有的五层龙属药用植物，主要分布于云南省的河口、马关等地^[1]，迄今为止未见关于

河口五层龙的化学成分及药理学等研究。

为了从五层龙属植物中发现更多的活性成分，研究组对河口五层龙枝叶的 90%乙醇提取物的石油醚萃取部分进行了化学成分研究，从中分离得到了 8 个化合物（图 1）。经波谱学分析，结合文献比较，分别鉴定为 22 β ,28-dihydroxyfriedelan-3-one (1)、22 β -hydroxyfriedelan-3-one (2)、乌苏酸(ursolic acid, 3)、28-hydroxyfriedelan-3-one (4)、22 β -hydroxyfriedel-1-ene (5)、 β -cyclocostunolide (6)、methyl 4-hydroxybenzoate (7)、4,6-dihydroxy-2-methoxyacetophenone (8)。其中化合物 1、2 为 2 个新的木栓烷型三萜，命名为河口五层龙醇 A、河口五层龙醇 B。所有化合物为首次从河口五层龙中分离得到。除化合物 3、4 外，其余化合物均为首次从五层龙属植物中分离得到。

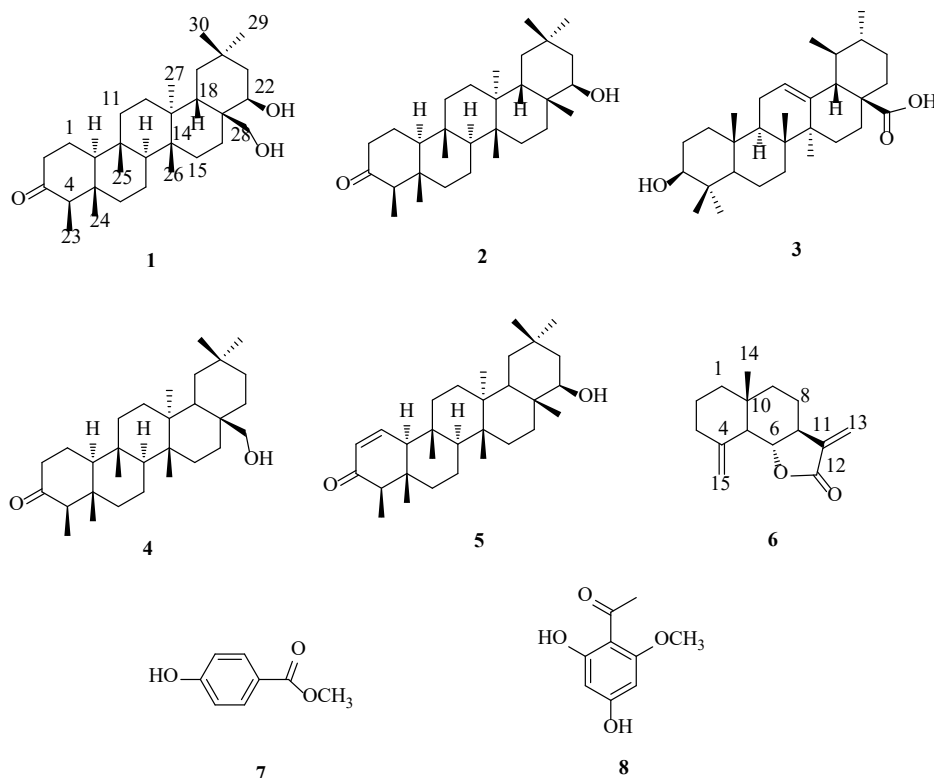


图 1 化合物 1~8 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—8

1 仪器与材料

Agilent 6030 Q-TOF 型质谱仪（美国 Agilent 公司）；Bruker AM-600/400 型核磁共振波谱仪（瑞士 Bruker 公司）；柱色谱硅胶（100~200）、薄层色谱硅胶 GF₂₅₄（青岛美高化工有限公司）；MCI（日本三菱化工），Sephadex LH-20（Pharmacia 公司）。Agilent 1260 半制备液相色谱仪（美国安捷伦科技公司），DAD 检测

器。Shimadza shim-pack GIS 色谱柱（日本岛津公司）；C₁₈ 柱色谱硅胶（德国默克公司）。高效液相色谱仪使用色谱纯甲醇（德国默克公司）和娃哈哈纯净水，其余试剂为工业纯二次重蒸试剂。阿卡波糖（Acarbose，质量分数 98%，Sigma 公司，批号 A8980-1G）。

河口五层龙枝叶于 2022 年 9 月采集于红河州河口瑶族自治县，经中国科学院西双版纳热带植物

园周仕顺高级工程师鉴定为河口五层龙 *S. obovatilimba* S. Y. Bao 的枝叶, 标本(YMU-2022022) 保存于云南中医药大学民族医药学院。

2 提取和分离

干燥的河口五层龙枝叶 14.5 kg, 粉碎后用 8 倍量的 90%乙醇室温浸泡 24 h (×3 次)。合并 3 次 90%乙醇提取液后, 减压浓缩得浸膏。将浸膏混悬于适量的水中, 依次用石油醚、氯仿和醋酸乙酯分别萃取, 得到石油醚部分 186.2 g、氯仿部分 86.4 g, 醋酸乙酯部分 80.7 g。石油醚部分经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(100:0、98:2、95:5、90:10、80:20、70:30、60:40) 梯度洗脱, 经 TLC 检测合并相同组分, 得到 5 个组分 (Fr. 1~5)。

Fr. 2 (19.2 g) 经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 100:0→90:10) 梯度洗脱, 经 TLC 检测合并相同流分, 得到 4 个组分 (Fr. 2.1~2.4)。Fr. 2.3 (1.2 g) 经硅胶柱色谱(石油醚-氯仿 90:10), 反相 C₁₈ 柱谱(甲醇-水 70:30→100:0) 梯度洗脱再经 HPLC 分离纯化(甲醇-水 70:30) 得到化合物 **6** (t_R = 24.5 min, 8.0 mg)。

Fr. 4 部分 (15.1 g) 用 MCI 柱色谱以甲醇-水 (60:40→100:0) 梯度洗脱。每 250 mL 为 1 个流分, 经 TLC 检测后合并得到 3 个流分 (Fr. 4.1~4.3)。Fr. 4.1 (1.2 g) 经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 95:5→70:30) 梯度分离得到 4 个流分 (Fr. 4.1.1~4.1.4)。Fr. 4.1.3 经 Sephadex LH-20 (甲醇-氯仿 1:1), 半制备 HPLC 分离纯化(甲醇-水 1:1) 得到化合物 **7** (t_R = 33.5 min, 15.0 mg)。经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 90:10), 在半制备 HPLC 分离纯化(甲醇-水 55:45) 得到化合物 **8** (t_R = 37.0 min, 1.8 mg)。Fr. 4.2 (6.0 g) 经 C₁₈ 柱色谱, 甲醇-水 (85:15→100:0) 梯度洗脱, TLC 检测后合并得到 4 个组分 Fr. 4.2.1~4.2.4。Fr. 4.2.2 经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 95:5) 反复纯化得到化合物 **3** (20.0 mg)。Fr. 4.2.3 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (99:1) 和氯仿-丙酮 (98:2) 纯化得到化合物 **1** (150.4 mg)。Fr. 4.3 (4.0 g) 经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 95:5) 和氯仿-甲醇 (99:1) 反复纯化得到化合物 **2** (24.0 mg)、**4** (10.0 mg) 和 **5** (13.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末。其 HR-ESI-MS 在 m/z 481.365 0 [$M + Na$]⁺ (计算值 481.365 8, C₃₀H₅₀O₃Na⁺) 处给出准分子离子峰, 提示其分子式

为 C₃₀H₅₀O₃, 不饱和度为 6。化合物 **1** 的红外光谱在 3 277、1 715 cm⁻¹ 处分别给出羟基和羰基的振动吸收峰, 提示分子中存在羟基和羰基官能团。其 ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) 谱在 δ_H 4.26 (1H, d, J = 10.7 Hz), 4.35 (1H, d, J = 10.8 Hz) (表 1) 处给出 1 组特征的与氧相连的偕偶亚甲基质子信号, 同时还在 δ_H 4.17 (1H, dd, J = 12.5, 5.1 Hz) 处给出 1 个与氧相连的次甲基质子信号。此外, 化合物 **1** 的氢谱中还在 δ_H 1.19 (3H, s), 1.17 (3H, s), 1.11 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.78 (3H, s), 0.69 (3H, s) 处给出 6 个单峰甲基质子信号, 以及 1 个双峰甲基 0.98 (3H, d, J = 6.7 Hz)。其 ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) 谱 (表 1) 中给出 30 个碳原子信号, 包括 7 个季碳 (含 1 个酮羰基)、5 个次甲基、11 个亚甲基和 7 个甲基。其中 δ_C 76.7 (CH) 为 1 个与氧相连的次甲基, δ_C 68.2 (CH₂) 为 1 个与氧相连的亚甲基, 与氢谱中观察到的连氧亚甲基质子信号 [δ_H 4.26 (1H, d, J = 10.7 Hz), 4.35 (1H, d, J = 10.8 Hz)] 相吻合。以上波谱数据的特征和五层龙属植物分离得到的木栓烷型三萜较为相似, 提示化合物 **1** 为 1 个木栓烷型三萜。将化合物 **1** 的波谱数据与 28-hydroxyfriedelan-3-one^[21] 相比较, 发现两者波谱数据极为相近, 不同之处在于化合物 **1** 较 28-hydroxyfriedelan-3-one 多出 1 个与氧相连的次甲基 (δ_C 76.7), 同时 C-21 和 C-18 均向低场移动 δ 2~3, 推测化合物 **1** 为 28-hydroxyfriedelan-3-one 的 C-22 位连接羟基的衍生物。为了进一步验证上述推测, 测试了化合物 **1** 的 2D NMR 相关图谱。如图 2 所示, 其 HMBC 谱中清楚地观察到 δ_H 4.26 (1H, d, J = 10.7 Hz, H-28a), 4.35 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-28b), 2.23 (1H, m, H-16), 1.69 (1H, m, H-18), 1.99 (1H, dd, J = 13.5, 5.1 Hz, H-21a), 2.11 (1H, m, H-21b) 与 δ_C 76.7 相关, 以及 δ_H 4.17 (1H, dd, J = 12.5, 5.1 Hz, H-22) 与 δ_C 29.7 (C-20) 相关, 同时还在 ¹H-¹H COSY 谱中观察到 H-22 (δ_H 4.17) 与 H-21 (δ_H 1.99, 2.11) 的 COSY 相关, 表明化合物 **1** 较 28-hydroxyfriedelan-3-one 多出的羟基连接在 C-22 位。

为了确定化合物 **1** 中 C-22 位羟基的相对构型, 测定了其 NOESY 相关谱。如图 2 所示, NOESY 谱中给出 H-22/CH₃-27 (δ_H 1.17) 以及 H-22/CH₃-29 (δ_H 1.11) 相关, 表明 HO-22 处于 β -连接。化合物 **2** 中 C-22 羟基构型亦通过其 H-22 较大的偶合常数得到确证, 如图 2 所示, 仅当 H-22 为竖直的 a 键时, 其与 H-21 的偶合常数才能达到较大的 12.5 Hz。

表 1 化合物 1 和 2 的 ¹H-和 ¹³C-NMR (400/100 MHz) 数据
Table 1 ¹H- and ¹³C-NMR (400/100 MHz) data of compounds 1 and 2

碳位	1 ^a		2 ^b	
	δ _C	δ _H	δ _C	δ _H
1	22.8 (CH ₂)	1.58 (1H, m), 1.83 (1H, m)	22.4 (CH ₂)	1.68 (1H, m), 1.95 (1H, m)
2	41.9 (CH ₂)	2.35 (1H, m), 2.45 (1H, m)	41.6 (CH ₂)	2.28 (1H, m), 2.38 (1H, m)
3	212.2 (C)		213.3 (C)	
4	58.3 (CH)	2.26 (1H, q, <i>J</i> = 6.5 Hz)	58.3 (CH)	2.24 (1H, q, <i>J</i> = 6.7 Hz)
5	42.4 (C)		42.3 (C)	
6	41.4 (CH ₂)	1.17 (1H, m), 1.60 (1H, m)	41.3(CH ₂)	1.28 (overlapped), 1.42 (1H, m)
7	18.8 (CH ₂)	1.26 (1H, m), 1.38 (overlapped)	18.4 (CH ₂)	1.38 (overlapped), 1.48 (overlapped)
8	53.3 (CH)	1.38 (overlapped)	53.4 (CH)	1.38 (overlapped)
9	37.8 (C)		37.5 (C)	
10	59.5 (CH)	1.50 (1H, m)	59.6 (CH)	1.52 (1H, m)
11	36.1 (CH ₂)	1.24 (1H, m), 1.40 (1H, m)	35.9 (CH ₂)	1.45 (overlapped), 1.48 (overlapped)
12	30.9 (CH ₂)	1.30 (2H, m)	30.8 (CH ₂)	1.28 (overlapped)
13	38.3 (C)		38.0 (C)	
14	39.2 (C)		39.8 (C)	
15	32.6 (CH ₂)	1.45 (1H, m), 1.57 (1H, m)	32.4 (CH ₂)	1.54 (1H, m), 1.75 (1H, m)
16	26.0 (CH ₂)	2.23 (1H, m), 2.64 (1H, m)	32.1(CH ₂)	1.36 (1H, m), 1.71 (1H, m)
17	40.1 (C)		34.6 (C)	
18	40.8 (CH)	1.69 (1H, m)	44.7 (CH)	1.77 (1H, m)
19	35.0 (CH ₂)	1.35 (1H, m), 1.54 (1H, m)	34.9 (CH ₂)	1.18 (2H, m)
20	29.7 (C)		28.9 (C)	
21	43.7 (CH ₂)	1.99 (1H, dd, <i>J</i> = 13.5, 5.1 Hz), 2.11 (1H, m)	41.2 (CH ₂)	1.45 (overlapped), 1.51 (1H, m)
22	76.7 (CH)	4.17 (1H, dd, <i>J</i> = 12.5, 5.1 Hz)	76.3 (CH)	3.65 (1H, dd, <i>J</i> = 12.0, 5.4 Hz)
23	7.6 (CH ₃)	0.98 (3H, d, <i>J</i> = 6.7 Hz)	7.0 (CH ₃)	0.87 (3H, d, <i>J</i> = 6.7 Hz)
24	15.0 (CH ₃)	0.69 (3H, s)	14.8 (CH ₃)	0.72 (3H, s)
25	18.3 (CH ₃)	0.78 (3H, s)	18.0 (CH ₃)	0.86 (3H, s)
26	20.4 (CH ₃)	0.97 (3H, s)	20.9 (CH ₃)	1.03 (3H, s)
27	19.5 (CH ₃)	1.17 (3H, s)	18.9 (CH ₃)	1.05 (3H, s)
28	68.2 (CH ₂)	4.26 (1H, d, <i>J</i> = 10.7 Hz), 4.35 (1H, d, <i>J</i> = 10.8 Hz)	23.6 (CH ₃)	1.16 (3H, s)
29	35.7 (CH ₃)	1.11 (3H, s)	35.6 (CH ₃)	1.01 (3H, s)
30	32.7 (CH ₃)	1.19 (3H, s)	31.3 (CH ₃)	1.04 (3H, s)

^aC₅D₅N 溶剂下测定; ^bCDCl₃ 溶剂下测定。

^adetermined in C₅D₅N; ^bdetermined in CDCl₃.

木栓烷型三萜为角鲨烯经环合形成的齐墩果烷型五环三萜经过甲基位置迁移后形成，其生源途径决定了木栓烷型三萜的母核绝对构型如图 2 所示，并通过单晶衍射（铜靶）得到确证^[22]。基于上述分析，将化合物 1 的 C-22 推定为 *R* 构型。

综合以上结构解析，化合物 1 的结构鉴定为 22β,28-dihydroxyfriedelan-3-one，为 1 个新的木栓烷

型三萜，命名为河口五层龙醇 A（obovatilinol A）。

化合物 2：白色无定型粉末。HR-ESI-MS 在 *m/z* 465.371 5 [M+Na]⁺（计算值 465.370 8，C₃₀H₅₀O₂Na⁺）处给出准离子峰，提示其分子式为 C₃₀H₅₀O₂，不饱和度为 6。其 IR 谱在 3 513、1 709 cm⁻¹ 处给出强的吸收峰，表明分子中存在羟基和羰基。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 谱（表 1）中在较低场 δ_H 3.65 (1H, dd,

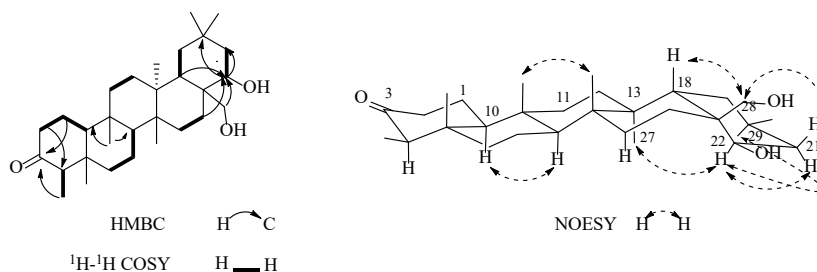
图 2 化合物 1 的关键 HMBC、 ^1H - ^1H COSY 及 NOESY 相关

Fig. 2 Key HMBC and COSY correlations of compound 1

$J = 12.0, 5.4 \text{ Hz}$) 处观察到 1 个连氧次甲基质子信号, 同时还在高场处观察到 7 个单峰甲基质子信号 ($\delta_{\text{H}} 1.16, 1.05, 1.04, 1.03, 1.01, 0.86, 0.72$) 和 1 个双峰甲基质子信号 $\delta_{\text{H}} 0.87 (3\text{H}, \text{d}, J = 6.7 \text{ Hz})$ 。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) 谱中给出 30 个碳原子信号, 其中低场处 $\delta_{\text{C}} 213.3$ 为 1 个羰基碳原子信号, $\delta_{\text{C}} 76.3$ (CH) 为 1 个与氧相连的次甲基。分析化合物 2 和化合物 1 波谱数据 (表 1) 显示两者结构极为相似, 提示化合物 2 亦为木栓烷型三萜。两者不同之处在于化合物 2 较 1 少了 1 个羟甲基, 且多出 1 个甲基, 推测化合物 2 为 C-28 位没有连接羟基。该推测在化合物 2 的 2D NMR 相关图谱中得到证实。如图 3 所示, 其 HMBC 谱中分别观察到 $\delta_{\text{H}} 1.16 (3\text{H}, \text{s}, \text{H}-28)$ 处的甲基质子分别与 C-16 ($\delta_{\text{C}} 32.1$)、C-18 ($\delta_{\text{C}} 44.7$)、C-22 ($\delta_{\text{C}} 76.3$) 相关, 表明化合物 2 的 C-28

位为甲基。同时还观察到 H-22 ($\delta_{\text{H}} 3.65, 1\text{H}, \text{dd}, J = 12.0, 5.4 \text{ Hz}$) 分别与 C-16 ($\delta_{\text{C}} 32.1$), C-18 ($\delta_{\text{C}} 44.7$), C-20 ($\delta_{\text{C}} 28.9$) 和 C-28 ($\delta_{\text{C}} 23.6$) 相关, 表明化合物 2 和 1 一样, 其 C-22 位连有羟基。

化合物 2 中 C-22 羟基构型通过其 H-22 较大的偶合常数和 NOESY 相关得到确证。如图 3 所示, 化合物 2 的 NOESY 谱中给出 H-22/CH₃-27 以及 H-22/CH₃-29 相关, 表明 H-22 处于 α 连接 (即直立的 a 键); 同时由于氢谱中 H-22 ($\delta_{\text{H}} 3.65, 1\text{H}, \text{dd}, J = 12.0, 5.4 \text{ Hz}$) 有较大的偶合常数, 进一步证实 H-22 为 α 构型。化合物 2 的 C-22 绝对构型被鉴定为 *R* 主要根据木栓烷型三萜的生源途径以及与化合物 1 相似的 1D 和 2D 相关数据进行确定的。综合以上分析, 将化合物 2 的结构鉴定为 22 β -hydroxyfriedelan-3-one, 命名为河口五层龙醇 B (obovatilinol B)。

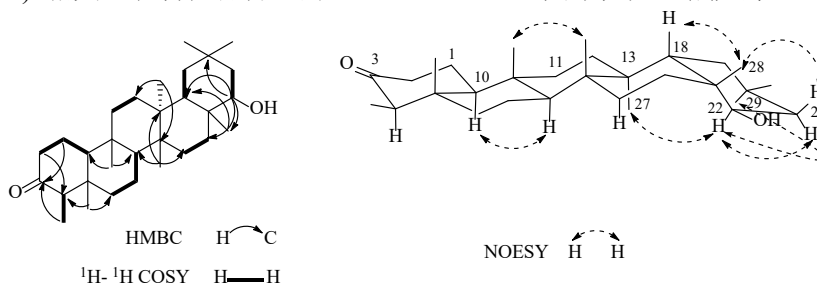


图 3 化合物 2 的关键 HMBC 和 COSY 相关

Fig. 3 Key HMBC and COSY correlations of compound 2

化合物 3: 白色粉末。ESI-MS m/z : 479.350 7 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值 479.350 1, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{Na}^+$), 结合 ^1H -及 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.52 (1H, t, $J = 3.6 \text{ Hz}$, H-12), 3.49 (1H, dd, $J = 10.3, 5.8 \text{ Hz}$, H-3), 1.27 (3H, s, H-27), 1.25 (3H, s, H-25), 1.08 (3H, s, H-24), 1.05 (3H, s, H-23), 1.03 (3H, d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, H-30), 0.98 (3H, d, $J = 6.3 \text{ Hz}$, H-29), 0.91 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.4 (C-1), 28.5 (C-2), 78.5 (C-3), 39.7 (C-4), 56.2 (C-5), 19.1 (C-6), 33.9 (C-7), 40.3 (C-

8), 48.4 (C-9), 37.6 (C-10), 24.0 (C-11), 126.0 (C-12), 139.6 (C-13), 42.8 (C-14), 29.0 (C-15), 25.3 (C-16), 48.4 (C-17), 53.9 (C-18), 39.8 (C-19), 39.8 (C-20), 31.4 (C-21), 37.8 (C-22), 29.2 (C-23), 16.9 (C-24), 16.0 (C-25), 17.8 (C-26), 24.3 (C-27), 180.3 (C-28), 17.9 (C-29), 21.8 (C-30)。上述波谱数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 3 为乌苏酸。

化合物 4: 白色无定型粉末。ESI-MS m/z : 465.371 3 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值 465.370 8, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Na}^+$), 结合 ^1H -及 ^{13}C -NMR 数据确定其分

子式为 $C_{30}H_{50}O_2$ 。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.64 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-28a), 3.61 (1H, d, $J = 10.9$ Hz, H-28b), 2.24 (1H, q, $J = 6.4$ Hz, H-4), 1.12 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-26), 0.91 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-23), 0.72 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 22.4 (C-1), 41.6 (C-2), 213.3 (C-3), 58.4 (C-4), 42.3 (C-5), 41.4 (C-6), 18.4 (C-7), 52.6 (C-8), 37.6 (C-9), 59.6 (C-10), 35.6 (C-11), 30.2 (C-12), 39.5 (C-13), 38.3 (C-14), 31.5 (C-15), 29.3 (C-16), 35.3 (C-17), 39.6 (C-18), 34.6 (C-19), 28.3 (C-20), 31.4 (C-21), 33.5 (C-22), 7.0 (C-23), 14.8 (C-24), 18.2 (C-25), 19.3 (C-26), 19.2 (C-27), 68.2 (C-28), 34.4 (C-29), 33.0 (C-30)。上述波谱数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **4** 为 28-羟基-木栓酮。

化合物 **5**: 白色针状结晶 (丙酮)。ESI-MS m/z : 463.3548 $[M+Na]^+$ (计算值 463.3552, $C_{30}H_{48}O_2Na^+$)。结合 1H -及 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{30}H_{48}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.92 (1H, dd, $J = 10.3, 2.1$ Hz, H-1), 6.04 (1H, dd, $J = 10.2, 3.2$ Hz, H-2), 3.65 (1H, dd, $J = 12.1, 5.6$ Hz, H-22), 2.23 (1H, q, $J = 6.8$ Hz, H-4), 1.17 (3H, s, H-28), 1.04 (9H, s, H-26, 27, 30), 1.01 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-23), 0.92 (3H, s, H-25), 0.78 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 149.1 (C-1), 130.3 (C-2), 202.1 (C-3), 57.8 (C-4), 43.9 (C-5), 39.9 (C-6), 17.9 (C-7), 52.6 (C-8), 36.6 (C-9), 62.3 (C-10), 34.9 (C-11), 30.5 (C-12), 38.0 (C-13), 39.9 (C-14), 32.1 (C-15), 32.0 (C-16), 34.6 (C-17), 44.7 (C-18), 34.9 (C-19), 28.9 (C-20), 41.1 (C-21), 76.3 (C-22), 6.8 (C-23), 13.9 (C-24), 18.9 (C-25), 20.5 (C-26), 19.9 (C-27), 23.5 (C-28), 35.6 (C-29), 31.4 (C-30)。上述波谱数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **5** 为 22 β -hydroxyfriedel-1-ene。

化合物 **6**: 无色针晶 (丙酮)。ESI-MS m/z : 255.1358 $[M+Na]^+$ (计算值 255.1361, $C_{15}H_{20}O_2Na^+$)。结合 1H -及 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_{15}H_{20}O_2$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.06 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-13a), 5.39 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-13b), 4.93 (1H, brs, H-15a), 4.78 (1H, brs, H-15b), 3.96 (1H, t, $J = 10.9$ Hz, H-6), 0.84 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 41.9 (C-1), 21.8 (C-2), 39.8 (C-3), 144.6 (C-4), 55.1 (C-5), 80.2 (C-6), 50.1 (C-7), 23.0 (C-8), 36.1 (C-9), 38.8 (C-10), 139.7 (C-11), 170.9 (C-12),

116.8 (C-13), 18.2 (C-14), 109.3 (C-15)。上述波谱数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **6** 为 β -cyclocostunolide。

化合物 **7**: 无色针状结晶 (醋酸乙酯)。ESI-MS m/z : 175.0368 $[M+Na]^+$ (计算值 175.0371, $C_8H_8O_3Na^+$)。结合 1H -及 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_8H_8O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.85 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3, 5), 3.83 (3H, s, OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 168.7 (C=O), 122.2 (C-1), 132.7 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5), 163.5 (C-4), 52.2 (OCH_3)。上述波谱数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **7** 为 methyl 4-hydroxybenzoate。

化合物 **8**: 白色针状结晶 (丙酮)。ESI-MS m/z : 205.0471 $[M+Na]^+$ (计算值 205.0477, $C_9H_{10}O_4Na^+$)。结合 1H -及 ^{13}C -NMR 数据确定其分子式为 $C_9H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.97 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-3), 5.88 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-5), 3.87 (3H, s, OCH_3), 2.56 (3H, s, $COCH_3$); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 204.2 (C=O), 106.1 (C-1), 168.3 (C-2), 96.8 (C-3), 166.8 (C-4), 92.1 (C-5), 165.2 (C-6), 56.1 (OCH_3), 33.0 ($COCH_3$)。上述波谱数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **8** 为 4,6-dihydroxy-2-methoxyacetophenone。

4 α -葡萄糖苷酶抑制活性

采用分光光度法^[18], 以阿卡波糖为阳性对照, 对本实验中分离得到的所有化合物等进行了 α -葡萄糖苷酶抑制活性的筛选, 结果见表 2。化合物 **1**、**2**、**4**、**5** 对 α -葡萄糖苷酶有中等程度的抑制作用, IC_{50} 为 21.81~29.22 $\mu mol/L$, 化合物 **3** 对 α -葡萄糖苷酶抑制活性较小, 化合物 **6**~**8** 在 50.0 $\mu mol/L$ 时未表现出抑制 α -葡萄糖苷酶的活性。

5 讨论

本实验开展的河口五层龙石油醚部分的化学成分

表 2 化合物 **1**~**8** 的 α -葡萄糖苷酶抑制活性 ($n = 3$)

化合物	$IC_{50}/(\mu mol \cdot L^{-1})$	化合物	$IC_{50}/(\mu mol \cdot L^{-1})$
阿卡波糖	0.17 ± 0.01	5	25.76 ± 2.30
1	21.81 ± 1.72	6	–
2	27.39 ± 2.14	7	–
3	> 50.0	8	–
4	29.22 ± 2.57		

分研究,在一定程度上丰富了五层龙属药用植物的物质基础研究。初步研究显示,其中的木栓烷型三萜均在一定程度上具有 α -葡萄糖苷酶抑制活性,对该属药用植物的后续利用有一定的借鉴意义。从化学角度看,目前文献报道的 C-22 连有羟基的木栓烷型三萜较少,目前仅有 2 个,即 22 β -hydroxyfriedelin-1-ene (5) 和 1 β ,22 β -dihydroxyfriedelin^[24],本研究获得的 2 个新化合物在一定程度上丰富了该类成分的结构。对于 C-21 无取代的木栓烷型三萜, C-22 羟基模型可通过偶合常数分析确定其构型。

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辑委员会. 中国植物志 (第四十六卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1981: 1-4.
- [2] 高晓慧, 谢宁, 冯锋. 五层龙的化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(9): 1348-1351.
- [3] Hisham A, Kumar G J, Fujimoto Y, *et al.* Salacianone and salacianol, two triterpenes from *Salacia beddomei* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(4): 1227-1231.
- [4] Morikawa T, Kishi A, Pongpiriyadacha Y, *et al.* Structures of new friedelane-type triterpenes and eudesmane-type sesquiterpene and aldose reductase inhibitors from *Salacia chinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(9): 1191-1196.
- [5] Kumar V, Wazeer M I M, Wijeratne D B T. 21 α ,26-dihydroxy-D: A-friedooleanan-3-one from *Salacia reticulata* var. *diandra* (Celastraceae) [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(9): 2067-2069.
- [6] Agius B R, Vogler B, Stokes S L, *et al.* Inhibition of cruzain by triterpenoids isolated from a *Salacia species* from Monteverde, costa rica [J]. *Nat Prod Commun*, 2007, 2(11): 1934578X0700201.
- [7] Lesdie Gunatilaka A A, Dhanabalasingham B, Karunaratne V, *et al.* Studies on terpenoids and steroids. Part 27. Structure of a D:A-friedo-oleanane triterpenoid from *salacia reticulata* and revision of the structures of kokoonol and kokzeylanol series of triterpenoids [J]. *Tetrahedron*, 1993, 49(45): 10397-10404.
- [8] 濮江, 冯锋, 郭青龙, 等. 阔叶五层龙的化学成分研究 [J]. 中国现代应用药学, 2009, 26(11): 916-918.
- [9] Hisham A, Jayakumar G, Fujimoto Y, *et al.* 1 β ,15 α -dihydroxyfriedelin-3-one, a triterpene from *Salacia beddomei* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(4): 843-845.
- [10] Figueiredo J N, Răz B, Séquin U. Novel quinone methides from *Salacia kraussii* with *in vitro* antimalarial activity [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(6): 718-723.
- [11] Tinto W F, Blair L C, Alli A, *et al.* Lupane triterpenoids of *Salacia cordata* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(3): 395-398.
- [12] Zhang Y, Nakamura S, Wang T, *et al.* The absolute stereostructures of three rare D:B-friedobaccharane skeleton triterpenes from the leaves of *Salacia chinensis* [J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(30/31): 7347-7352.
- [13] Zhang Y, Nakamura S, Pongpiriyadacha Y, *et al.* Absolute structures of new megastigmane glycosides, foliasalaciosides E(1), E(2), E(3), F, G, H, and I from the leaves of *Salacia chinensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(4): 547-553.
- [14] Matsuda H, Murakami T, Yashiro K, *et al.* Antidiabetic principles of natural medicines. IV. Aldose reductase and α -glucosidase inhibitors from the roots of *Salacia oblonga* Wall. (Celastraceae): Structure of a new friedelane-type triterpene, kotalagenin 16-acetate [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(12): 1725-1729.
- [15] Yoshikawa M, Nakamura S, Zhang Y, *et al.* New phenolic glycosides from the leaves of *Salacia chinensis* [J]. *Heterocycles*, 2008, 75(6): 1435.
- [16] Kawazoe K, Shimogai N, Takaishi Y, *et al.* Four stilbenes from *Salacia lehmbachii* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(8): 1569-1573.
- [17] Yoshikawa M, Xu F M, Nakamura S, *et al.* Salaprinol and ponkoranol with thiosugar sulfonium sulfate structure from *Salacia prinoides* and α -glucosidase inhibitory activity of ponkoranol and kotalanol desulfate [J]. *Heterocycles*, 2008, 75(6): 1397.
- [18] 张隽荣, 尤慧梅, 井宇星, 等. 柳叶五层龙正丁醇提取部分中的 3 个新酚性成分及其 α -葡萄糖苷酶抑制活性 [J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(3): 456-461.
- [19] 严欣宇, 肖碟, 牛琦, 等. 多籽五层龙的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2023, 48(24): 6676-6681.
- [20] 牛琦, 许浩楠, 王浩鑫, 等. 多籽五层龙中 1 个新的木栓烷型三萜 [J]. 中草药, 2024, 55(6): 1884-1889.
- [21] Sun C R, Hu H J, Xu R S, *et al.* A new friedelane type triterpene from *Euonymus hederaceus* [J]. *Molecules*, 2009, 14(7): 2650-2655.
- [22] 宁若男, 贾冬玲, 王晓婧, 等. 独子藤中 1 个新的木栓烷型三萜 [J]. 中草药, 2022, 53(2): 342-346.
- [23] 张仕瑾, 谢运飞, 谭玉柱, 等. 桦褐孔菌三萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(16): 2355-2360.
- [24] Adesida G A, Girgis P, Taylor D A H. Friedelin derivatives from *Phyllanthus muellerianus* [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11(2): 851-852.
- [25] 杨辉, 谢金伦, 孙汉董. 云木香化学成分研究 I [J]. 云南植物研究, 1997, 19(1): 85-91.
- [26] 任玉琳, 杨峻山. 西藏雪莲花化学成分的研究 I [J]. 中国药理学杂志, 2000, 35(11): 736.
- [27] Yenesew A, Dagne E, Müller M, *et al.* An anthrone, an anthraquinone and two oxanthrones from *Kniphofia foliosa* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(2): 525-528.

[责任编辑 王文倩]