

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2014.03.022

陈亚萍, 王书林, 沈云亨, 等. 光叶兔儿风的化学成分研究[J]. 广西植物, 2014, 34(3):402-407

Chen YP, Wang SL, Shen YH, et al. Chemical constituents from *Ainsliaea glabra*[J]. *Guihaia*, 2014, 34(3):402-407

## 光叶兔儿风的化学成分研究

陈亚萍<sup>1,2</sup>, 王书林<sup>1</sup>, 沈云亨<sup>2</sup>, 吴志军<sup>3\*</sup>

(1. 成都中医药大学, 成都 611137; 2. 第二军医大学药学院天然药化教研室, 上海 200003; 3. 第二军医大学附属长征医院药学部, 上海 200433)

**摘要:** 利用正反相硅胶、凝胶(Sephadex LH-20)等多种柱色谱法,对光叶兔儿风化学成分进行分离纯化,并根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果表明:已分离得到17个化合物,分别鉴定为蒲公英甾醇乙酸酯(1),三十二碳烯(2), $\beta$ -谷甾醇(3),大黄酚(4),扇醇棕榈酸酯(5),亚麻酸甲酯(6),亚油酸(7),植物醇(8),[24S]-豆甾-4烯-3-酮(9),植物烯醛(10),白桦脂酸(11),13-羰基-十八碳二烯酸(12),E-7,9-11-羰基-棕榈酸(13),蒲公英酸(14),3 $\beta$ -羟基-胆甾-5-烯(15),环氧树脂烯(16),28-O-月桂酸酯白桦醇(17)。化合物1~17均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 光叶兔儿风; 化学成分; 结构鉴定

**中图分类号:** Q946.91      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-3142(2014)03-0402-06

## Chemical constituents from *Ainsliaea glabra*

CHEN Ya-Ping<sup>1,2</sup>, WANG Shu-Lin<sup>1</sup>, SHEN Yun-Heng<sup>2</sup>, WU Zhi-Jun<sup>3\*</sup>(1. *Chengdu University of Traditional Chinese Medicine*, Chengdu 611137, China; 2. *Department of Phytochemistry, School of Pharmacy, Second Military Medical University*, Shanghai 200433, China; 3. *Department of Pharmacology, Changzheng Hospital, Second Military Medical University*, Shanghai 200003, China)

**Abstract:** To investigate the chemical constituents of *Ainsliaea glabra*, several chromatographies including Silica gel column chromatography and Sephadex LH-20 gel column chromatography were applied to the isolation and purification of chemical constituents. The structures were identified on the basis of chemical evidence and spectral data. The results showed that seventeen compounds were isolated from *A. glabra* and they were identified as taraxasteryl acetate(1), dotriacont-1-ene(2),  $\beta$ -sitosterol(3), chrysophanol(4), lupenyl palmitate(5), methyl linolenate(6), linoleic acid(7), phytol(8), stigmast-4-en-3-one(9), phytenal(10), betulinic acid(11), (9Z,11E)-13-oxo-9,11-ocatadecadienoic acid(12), E-7,9-diene-11-methenyl palmitic acid(13), taraxinic acid(14), 3 $\beta$ -hydroxy-cholesta-5-ene(15), epoxylycopaene(16), 28-O-laurylbetulin(17). Compounds 1-17 were obtained from this herb for the first time.

**Key words:** *Ainsliaea glabra*; chemical constituent; structure identification

光叶兔儿风(*Ainsliaea glabra*)为菊科兔儿风属植物,中国特有。分布在中国大陆的四川、云南等地,生长于海拔800~1200 m的地区,多生长于林缘和林下荫湿草丛中,目前尚未由人工引种栽培(中国科学院中国植物志编辑委员会,2004)。在《峨眉

药植》中,光叶兔儿风是兔儿风药材的基原植物,全草入药,主要用于治跌打损伤。四川民间也经常作养阴清肺药,用来治肺癆咳嗽吐血。目前对光叶兔儿风的研究较少,文献只报道该植物含有木樨草素和4,5-二羟基桉烷酸甲酯两个化合物(蒋宁,

收稿日期: 2013-11-01      修回日期: 2013-12-21

基金项目: 国家重大科技专项项目(2009ZX09502-013)

作者简介: 陈亚萍(1989-),女,浙江兰溪人,硕士在读,主要从事天然产物研究,(E-mail)zchenyaping@126.com。

\*通讯作者: 吴志军,博士,副教授,主要从事中药活性成分及资源评价研究工作,(E-mail)wuzhijun999@sina.com。

2007), 分别为黄酮类和倍半萜内酯, 与兔儿风属植物的化学成分类型一致。为进一步开发和利用这一民间中草药, 作者对光叶兔儿风的化学成分进行了较为系统的研究。本文报道通过硅胶柱色谱、凝胶色谱等多种分离手段, 从石油醚部位分离得到 17 个化合物, 利用理化性质和波谱学分析方法并参阅相关文献数据, 鉴定其结构为蒲公英甾醇乙酸酯(1), 三十二碳烯(2),  $\beta$ -谷甾醇(3), 大黄酚(4), 扇醇棕榈酸酯(5), 亚麻酸甲酯(6), 亚油酸(7), 植物醇(8), [24S]-豆甾-4 烯-3-酮(9), 植物烯醛(10), 白桦脂酸(11), 13-羰基-十八碳二烯酸(12), E-7, 9-11-羰基-棕榈酸(13), 蒲公英酸(14), 3 $\beta$ -羟基-胆甾-5-烯(15), 环氧树脂烯(16), 28-O-月桂酸酯白桦醇(17)。这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

### 1.1 仪器

NMR 测定用 Brukerspeckospin AC-600P 核磁共振仪; ESI-MS 测定用安捷伦 6410 LC-MS-MS 质谱仪。柱层析用硅胶 H(200~300 目)和薄层层析用硅胶 GF254 均为青岛海洋化工厂生产; Sephadex-LH-20 为 Pharmacia 公司产品; ODS C<sub>18</sub> 反相硅胶填料为 Merk 公司出品; 试剂均为分析纯。

### 1.2 材料

光叶兔儿风药材 2012 年 5 月采自四川省峨眉山海拔 800~1 200 m 处, 由四川省成都中医药大学峨眉学院闵伯清老师鉴定为光叶兔儿风(*Ainsliaea glabra*)。

## 2 方法与结果

### 2.1 提取和分离

干燥光叶兔儿风药材 10 kg, 先把药材粉碎成粗粉, 再用 80% 的乙醇加热回流提取 3 次, 每次提取 1 h, 合并 3 次提取液, 提取液减压浓缩回收溶剂至无醇味, 约 20 L。浓缩液分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取, 得到 3 个萃取部位, 分别为 159、89、292 g。石油醚部位(159 g)正相硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮系统梯度洗脱, TLC 检识并合并相同流分。分为 1~4 段。

第 4 段上凝胶后再经正相硅胶色谱柱用 500 : 1 石油醚-丙酮系统逐渐加大极性纯化得到化合物

1、2、4。第 3 段上硅胶柱, 用 100 : 1 石油醚-丙酮作为流动性开始洗脱, 再经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及 C<sub>18</sub> 反相硅胶柱色谱, 分离得到化合物 5~8。第 2 段有 27 g, 经过正相硅胶柱后的化合物 3, 再经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱得到化合物 9、10, 其余部分经反相硅胶柱用甲醇 : 水 9 : 1 系统得到化合物 13, 甲醇 : 水 7 : 3 系统分离得到化合物 11、12, 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱二氯甲烷 : 甲醇 1 : 1 系统分离得到 15~17, 第 1 段正相硅胶经 50 : 1 石油醚-丙酮, 再经过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱二氯甲烷 : 甲醇 1 : 1 纯化得到化合物 14。

所得化合物纯化后称量得: 化合物 1(16 mg), 化合物 2(5 mg), 化合物 3(106 mg), 化合物 4(8 mg), 化合物 5(26 mg), 化合物 6(20 mg), 化合物 7(19 mg), 化合物 8(5 mg), 化合物 9(9 mg), 化合物 10(14 mg), 化合物 11(16 mg), 化合物 12(10 mg), 化合物 13(16 mg), 化合物 14(140 mg), 化合物 15(6 mg), 化合物 16(35 mg), 化合物 17(13 mg)。

### 2.2 结构鉴定

化合物 1 无色针晶(CHCl<sub>3</sub>), 分子式为 C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, ESI-MS: m/z 468 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta_{\text{H}}$ : 0.73(2H, s, H-5), 0.84(3H, s, H-25), 0.85(3H, s, H-24), 0.85(3H, s, H-23), 0.87(3H, s, H-28), 0.92(3H, s, H-27), 1.02(3H, s, H-26), 1.02(3H, d, J = 6.7 Hz, H-29), 2.04(3H, s, -Ac), 4.48(1H, dd, J = 5.5, 10.9 Hz, H-3), 4.60, 4.61(2H, s, H-30); <sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta_{\text{C}}$ : 14.8(C-27), 16.0(C-25), 16.5(C-26), 16.6(C-24), 18.3(C-6), 19.6(C-29), 21.5(C-2') 21.6(C-11), 23.8(C-2), 25.6(C-28), 25.7(C-12), 25.7(C-21), 26.8(C-15), 28.0(C-23), 34.1(C-7), 34.6(C-17), 37.2(C-10), 37.9(C-4), 38.4(C-1), 38.4(C-22), 39.0(C-16), 39.3(C-13), 39.5(C-19), 42.2(C-8), 42.2(C-14), 48.7(C-18), 50.5(C-9), 55.6(C-5), 81.1(C-3), 107.3(C-30), 154.8(C-20), 171.2(C-1')。上述数据与文献报道的蒲公英甾醇乙酸酯一致(Khalilov *et al.*, 2003), 故鉴定化合物 1 为蒲公英甾醇乙酸酯。

化合物 2 无色油状物, 分子式为 C<sub>32</sub>H<sub>64</sub>, EI-MS: m/z 448 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta_{\text{H}}$ : 0.88(3H, t, J = 7.2 Hz, H-32), 1.26(48H, br. s, H-5-28), 2.05(2H, m, H-3), 4.93(1H, d, J = 12.4

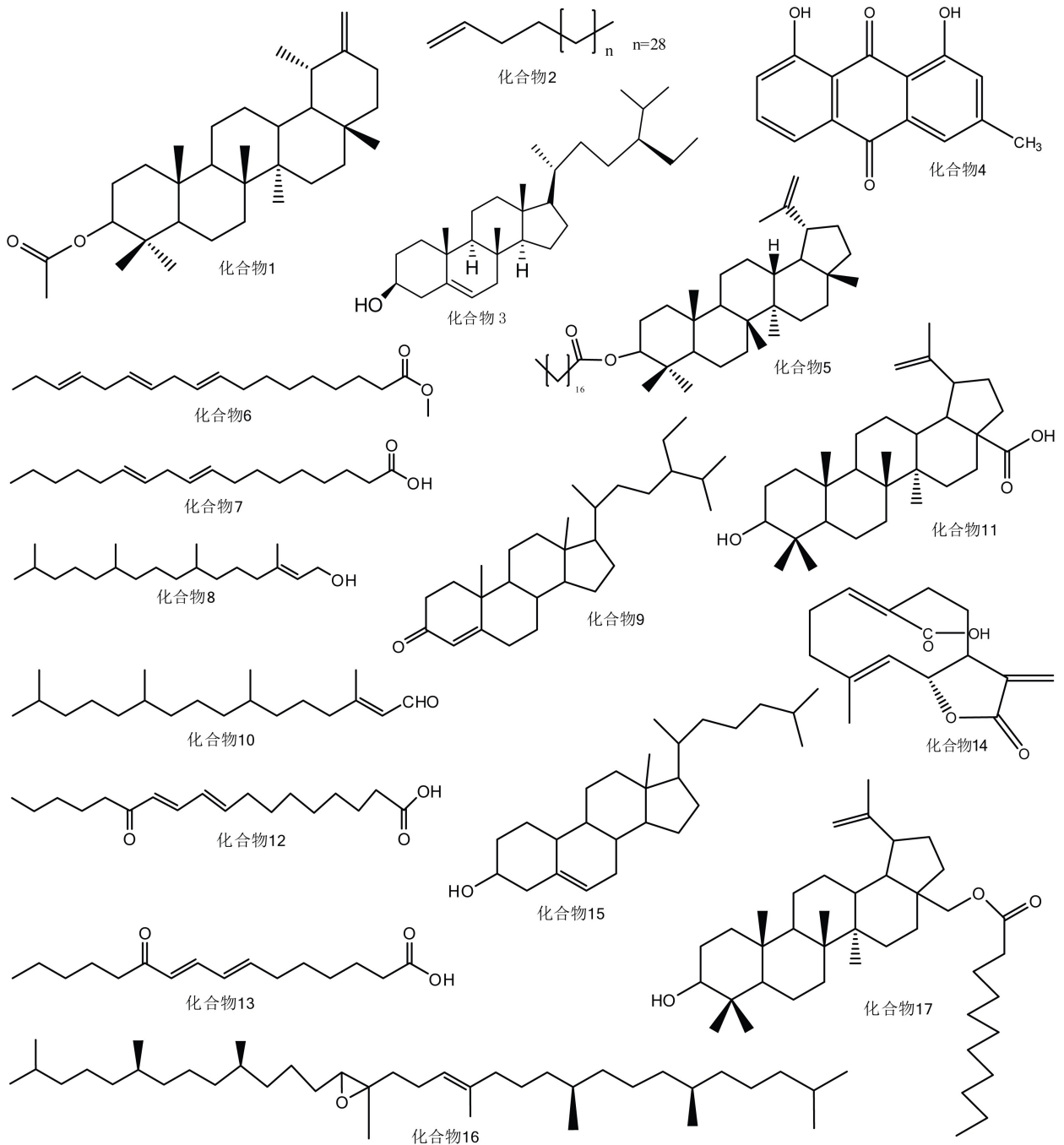


图 1 化合物 1~17 的化学结构

Fig.1 The structures of compounds 1-17

Hz, H-1), 4.99(1H, d, J=17.2 Hz, H-1), 5.81(1H, m, H-2);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 29.1 (C-4), 29.3 (C-5), 29.5 (C-29), 29.8 (C-7-28), 29.9 (C-6), 32.1 (C-30), 33.8 (C-3), 114.2 (C-1), 139.4 (C-2)。上述数据与文献报道的三十二碳烯一致 (Chen *et al.*, 2010), 故鉴定化合物 2 为三十二碳烯。

化合物 3 白色针状结晶 ( $\text{CHCl}_3$ ), 分子式为

$\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ , EI-MS:  $m/z$  414  $[\text{M}]^+$ 。与对照品  $\beta$ -谷甾醇点于同一薄层板, 以三个不同展开系统 (石油醚: 丙酮=10:1, 石油醚: 乙酸乙酯=5:1, 二氯甲烷: 甲醇=50:1) 展开,  $R_f$  值均一致 (米君令等, 2013), 故鉴定化合物 3 为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 4 黄色晶体 ( $\text{CHCl}_3$ ), 分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , EI-MS:  $m/z$  254  $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600

MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.46 (3H, s, H-15), 7.08 (1H, brs, H-2), 7.28 (1H, dd,  $J=1.5, 8.4$  Hz, H-7), 7.67 (1H, dd,  $J=7.8, 8.1$  Hz, H-6), 7.81 (1H, dd,  $J=1.2, 7.8$  Hz, H-5);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 22.4 (C-15), 113.9 (C-13), 116.0 (C-12), 120.0 (C-7), 121.5 (C-4), 124.5 (C-5), 124.7 (C-2), 133.4 (C-14), 133.8 (C-11), 137.1 (C-6), 149.5 (C-3), 162.5 (C-8), 162.9 (C-1), 182.1 (C-10), 192.7 (C-9)。上述数据与文献报道的大黄酚一致 (Lu *et al.*, 2003), 故鉴定化合物 **4** 为大黄酚。

化合物 **5** 浅黄色无定形粉末, 分子式为  $\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{O}_2$ , EI-MS:  $m/z$  496  $[\text{M}]^+$ 。薄层喷硫酸乙醇溶液加热显红色。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 提示为三萜类化合物。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.78 (3H, t,  $J=8.0$  Hz, H-18'), 0.83 (3H, s, H-28), 0.84 (3H, s, H-24), 0.85 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, s, H-26), 1.25-1.32 (14 $\text{CH}_2$ , br. s, H-4'-17'), 1.39 (2H, m, H-3'), 1.66 (3H, s, 30- $\text{CH}_3$ ), 2.28 (2H, t,  $J=6.2$  Hz, H-2'), 2.37 (1H, m, H-19), 4.47 (1H, dd,  $J=5.2, 6.8$  Hz, H-3), 4.56, 4.68 (2H, br. s, H-29);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14.3 (C-18'), 14.6 (C-27), 16.1 (C-26), 16.3 (C-25), 16.7 (C-24), 18.1 (C-28), 18.3 (C-6), 19.4 (C-30), 21.1 (C-11), 22.8 (C-17'), 23.9 (C-2), 25.2 (C-12), 25.3 (C-3'), 27.6 (C-15), 28.1 (C-23), 29.3-29.9 (C-4'-15'), 30.0 (C-21), 32.1 (C-16'), 34.4 (C-7), 35.0 (C-2'), 35.7 (C-16), 37.2 (C-10), 38.0 (C-4), 38.2 (C-13), 38.5 (C-1), 40.1 (C-22), 41.0 (C-8), 43.0 (C-14), 43.1 (C-17), 48.4 (C-18), 50.5 (C-9), 50.5 (C-19), 55.5 (C-5), 0.7 (C-3), 109.5 (C-29), 151.0 (C-20), 173.8 (C-1')。上述数据与文献报道的羽扇醇棕榈酸酯一致 (张云峰等, 2006; Hideyuki *et al.*, 2001), 故鉴定化合物 **5** 为羽扇醇棕榈酸酯。

化合物 **6** 无色油状物, 分子式为  $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , EI-MS:  $m/z$  292  $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.86 (3H, t,  $J=7.5$  Hz, H-18), 1.38-1.30 (8H, m, H-4, 5, 6, 7), 1.63-1.59 (2H, m, H-3), 2.10-2.03 (4H, m, H-8, 17), 2.30 (2H, t,  $J=7.5$  Hz, H-2), 2.80-2.75 (4H, m, H-11, 14), 3.66 (3H, s, - $\text{OCH}_3$ ), 4.2-5.29 (6H, m, H-9, 10, 12, 13, 15, 16);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14.2 (C-18), 22.7 (C-17), 25.1 (C-3), 25.8 (C-4), 27.3 (C-8), 29.8-

29.3 (3C, C-5, 6, 7), 31.7 (C-2), 34.2 (C-11), 51.6 (- $\text{OCH}_3$ ), 130.4-128.1 (6C, C-9, 10, 12, 13, 15, 16), 174.4 (C-1)。上述数据与文献报道的亚麻酸甲酯一致 (Sungran *et al.*, 2010), 故鉴定化合物 **6** 为亚麻酸甲酯。

化合物 **7** 淡黄色油状物, 分子式为  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , EI-MS:  $m/z$  280  $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 0.90 (3H, t,  $J=6.5$  Hz, H-18), 1.26-1.33 (14H, m, H-4-7, H-15-17), 1.64 (2H, m, H-3), 2.05 (4H, dd,  $J=7.1, 13.6$  Hz, H-8, 14), 2.36 (2H, t,  $J=7.5$  Hz, H-2), 2.77 (2H, m, H-11), 5.36 (4H, m, H-9, 10, 12, 13);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 14.1 (C-18), 22.6 (C-17), 24.6 (C-3), 25.8 (C-16), 180.5 (C-1), 27.1 (C-15), 29.0 (C-4), 29.1 (C-14), 29.2 (C-8), 29.5 (C-5), 29.6 (C-6), 31.5 (C-7), 31.9 (C-11), 34.1 (C-2), 128.0 (C-10), 127.9 (C-13), 130.0 (C-9), 130.2 (C-12)。上述数据与文献报道的亚油酸一致 (李雪虎等, 2010), 故鉴定化合物 **7** 为亚油酸。

化合物 **8** 无色晶体 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 分子式为  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$ , ESI-MS:  $m/z$  296  $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.86, 0.85 (各 3H, d,  $J=4.0$ , H-19), 0.88, 0.87 (各 3H, d,  $J=0.8$ , H-16, 17), 1.66 (2H, m, H-9, 20), 1.95 (2H, t,  $J=7.2$  Hz, H-4), 4.14 (2H, d,  $J=6.8$  Hz, H-2), 5.40 (1H, t,  $J=7.0$  Hz, H-2);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 16.2 (C-20), 19.7 (C-18), 19.8 (C-19), 22.7 (C-16), 23.3 (C-17), 24.5 (C-9), 25.2 (C-5), 25.2 (C-13), 28.6 (C-15), 32.8 (C-7), 37.4 (C-8), 32.9 (C-11), 37.4 (C-10), 37.4 (C-12), 37.5 (C-6), 39.3 (C-14), 39.9 (C-4), 59.4 (C-1), 123.2 (C-2), 140.7 (C-3)。上述数据与文献报道的植物醇一致 (Dirk *et al.*, 2004), 故鉴定化合物 **8** 为植物醇。

化合物 **9** 淡黄色油状物, 分子式为  $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ , ESI-MS:  $m/z$  412  $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.71 (3H, s, H-18), 0.83 (9H, d,  $J=6.8$  Hz, H-21, 26, 27), 0.91 (3H, d,  $J=5.7$  Hz, H-29), 1.18 (3H, s, H-19), 5.72 (1H, s, H-4);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 12.1 (C-18), 17.5 (C-29), 18.9 (C-21), 19.2 (C-19), 19.9 (C-27), 21.2 (C-26), 23.02 (C-11), 24.3 (C-28), 26.3 (C-15), 28.3 (C-23), 29.3 (C-25), 29.9 (C-16), 32.2 (C-7), 33.1 (C-6), 34.0 (C-2), 34.0 (C-22), 35.8 (C-1), 35.9 (C-8), 36.3 (C-20), 38.8 (C-10), 39.8 (C-12), 42.6 (C-13),

46.0(C-24), 54.0(C-9), 56.0(C-14), 56.3(C-17), 123.9(C-4), 171.9(C-5), 199.8(C-3)。上述数据与文献报道的[24S]-豆甾-4 烯-3-酮一致(王夕红等, 1993), 故鉴定化合物 **9** 为[24S]-豆甾-4 烯-3-酮。

化合物 **10** 无色油状物, 易溶于石油醚、氯仿、乙酸乙酯, 不溶于水, 分子式为  $C_{20}H_{38}O$ , ESI-MS:  $m/z$  294  $[M]^+$ 。 $^1H$ -NMR(600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.84(3H, d,  $J=7.5$  Hz, H-19), 0.85(3H, d,  $J=6.5$  Hz, H-19), 0.87(3H, d,  $J=6.5$  Hz, H-20), 0.87(3H, d,  $J=6.5$  Hz, H-16), 2.19(3H, s, H-17), 5.89(1H, d,  $J=6.8$ , H-2), 9.99(1H, d,  $J=8.1$  Hz, H-1);  $^{13}C$ -NMR(150 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 17.7(C-17), 19.8(C-18), 19.9(C-19), 22.8(C-20), 22.9(C-16), 24.6(C-9), 24.8(C-13), 24.9(C-5), 28.1(C-15), 32.8(C-7), 33.9(C-11), 36.7(C-6), 36.9(C-12), 37.4(C-10), 37.5(C-8), 39.5(C-14), 41.1(C-4), 127.5(C-2), 164.6(C-3), 191.5(C-1)。上述数据与文献报道的植物烯醛一致(袁兆慧等, 2006), 故鉴定化合物 **10** 为植物烯醛。

化合物 **11** 无色针晶( $CHCl_3$ ), 分子式为  $C_{30}H_{48}O_3$ , EI-MS:  $m/z$  456  $[M]^+$ 。 $^1H$ -NMR(600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.75(3H, s, H-24), 0.82(3H, s, H-25), 0.93(3H, s, H-23), 0.96(3H, s, H-26), 0.97(3H, s, H-27), 1.69(3H, s, H-30), 2.99(1H, ddd,  $J=5.53, 11.35, 11.35$  Hz, H-19), 3.19(1H, dd,  $J=4.7, 11.6$  Hz, H-3), 4.60(1H, d,  $J=1.9$  Hz, H-29a), 4.74(1H, d,  $J=1.9$  Hz, H-29b);  $^{13}C$ -NMR(150 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 14.9(C-27), 15.5(C-24), 16.2(C-25), 16.3(C-26), 18.4(C-6), 19.5(C-30), 21.0(C-11), 25.7(C-12), 27.6(C-2), 28.1(C-23), 29.9(C-21), 30.7(C-15), 32.1(C-16), 34.5(C-7), 37.2(C-22), 37.2(C-10), 38.5(C-13), 38.5(C-1), 38.8(C-4), 41.8(C-8), 42.6(C-14), 47.1(C-18), 49.4(C-19), 50.56(C-9), 55.5(C-5), 56.5(C-17), 79.2(C-3), 109.8(C-29), 150.6(C-20), 180.9(C-28)。上述数据与文献报道的白桦脂酸一致(陈家源等, 2008), 故鉴定化合物 **11** 为白桦脂酸。

化合物 **12** 白色固体, 分子式为  $C_{18}H_{30}O_3$ , EI-MS:  $m/z$  294  $[M]^+$ 。 $^1H$ -NMR(600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.90(3H, t,  $J=6.8$  Hz, H-18), 1.31(14H, brs, H-3-7, 15-16), 1.61(2H, m, H-17), 2.30(2H, q,  $J=7.4$  Hz, H-8), 2.35(2H, t,  $J=7.4$  Hz, H-2), 2.52(2H, t,  $J=7.4$  Hz, H-14), 5.96(1H, dt,  $J=7.6, 11.1$  Hz, H-

9), 6.12(1H, t,  $J=11.3$  Hz, H-10), 6.18(1H, d,  $J=15.4$  Hz, H-12), 7.47(1H, dd,  $J=11.3, 15.4$  Hz, H-11);  $^{13}C$ -NMR(150 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 14.1(C-18), 22.7(C-17), 24.3(C-15), 24.8(C-3), 28.5(C-4), 29.1(C-6), 29.1(C-8), 29.2(C-5), 29.4(C-7), 31.7(C-16), 34.2(C-2), 41.4(C-14), 127.2(C-10), 129.5(C-12), 137.3(C-11), 142.7(C-9), 179.6(C-1), 201.6(C-13)。上述数据与文献报道的 13-羧基-十八碳二烯酸一致(Mei *et al.*, 2000), 故鉴定化合物 **12** 为 13-羧基-十八碳二烯酸。

化合物 **13** 白色固体, 分子式为  $C_{16}H_{26}O_3$ , EI-MS:  $m/z$  294  $[M]^+$ 。 $^1H$ -NMR(600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.89(3H, t,  $J=7.1$  Hz, H-16), 1.33(2H, m, H-15), 1.44(2H, br.s, H-5), 1.63(2H, m, H-3), 2.18(2H, br.s, m, H-6), 2.36(2H, t,  $J=7.7$  Hz, H-2), 2.54(2H, t,  $J=7.6$  Hz, H-12), 6.09(1H, d,  $J=15.5$  Hz, H-10), 6.17(2H, m, H-7, 8), 7.14(1H, m, H-9);  $^{13}C$ -NMR(150 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 14.1(C-16), 22.6(C-15), 24.3(C-13), 24.8(C-3), 28.8(C-5), 29.1(C-4), 31.7(C-14), 33.2(C-6), 34.0(C-2), 40.7(C-12), 128.1(C-8), 129.1(C-10), 143.0(C-9), 145.45(C-7), 178.8(C-1), 201.4(C-11)。上述数据与文献报道的 E-7, 9-11-羧基-棕榈酸一致(张喜萍, 2010), 故鉴定化合物 **13** 为 E-7, 9-11-羧基-棕榈酸。

化合物 **14** 无色固体, 分子式为  $C_{15}H_{18}O_4$ , ESI-MS:  $m/z$  285  $[M+Na]^+$ 。 $^1H$ -NMR(600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 1.60(3H, s, H-15), 2.15(1H, m, H-9 $\alpha$ ), 2.19(1H, m, H-8 $\beta$ ), 2.25(1H, m, H-3 $\alpha$ ), 2.35(1H, m, H-3 $\beta$ ), 2.56(1H, m, H-7), 2.90(1H, m, H-9 $\beta$ ), 3.38(1H, m, H-2 $\beta$ ), 4.58(1H, dd,  $J=9.0, 10.0$  Hz, H-6), 4.91(1H, d,  $J=10.0$ , H-5), 5.51(1H, d,  $J=2.9$  Hz, H-13b), 5.68(1H, dd,  $J=3.7, 13.0$  Hz, H-1), 6.24(1H, d,  $J=3.4$  Hz, H-13a);  $^{13}C$ -NMR(150 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 17.0(C-15), 26.7(C-2), 30.1(C-8), 36.7(C-9), 39.2(C-3), 50.3(C-7), 82.1(C-6), 120.1(C-13), 126.0(C-5), 130.3(C-10), 139.8(C-4), 143.2(C-11), 149.9(C-1), 170.6(C-12), 173.3(C-14)。上述数据与文献报道的蒲公英酸一致(Klaurdia *et al.*, 2010), 故鉴定化合物 **14** 为蒲公英酸。

化合物 **15** 白色粉末, 分子式为  $C_{27}H_{44}O$ , EI-MS:  $m/z$  387  $[M]^+$ 。 $^1H$ -NMR(600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.67(3H, s, H-18), 1.00(3H, s, H-19), 3.52(1H, m, H-3), 5.34(1H, m, H-6);  $^{13}C$ -NMR(150 MHz,

$\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 12.1(C-18), 18.9(C-21), 19.2(C-19), 21.2(C-11), 22.8(C-26), 22.8(C-27), 23.2(C-23), 24.5(C-15), 28.4(C-16), 28.4(C-25), 29.9(C-22), 31.8(C-2), 32.1(C-7), 32.1(C-8), 36.4(C-20), 36.7(C-10), 37.4(C-1), 39.9(C-12), 39.9(C-24), 42.5(C-13), 42.5(C-4), 50.3(C-9), 56.2(C-17), 56.9(C-14), 72.0(C-3), 121.9(C-6), 140.9(C-5)。上述数据与文献报道的  $\beta$ -羟基-胆甾-5-烯一致(刘涛等, 2012), 故鉴定化合物 **15** 为  $\beta$ -羟基-胆甾-5-烯。

化合物 **16** 淡黄色油状物, 分子式为  $\text{C}_{40}\text{H}_{78}\text{O}$ , ESI-MS:  $m/z$  575  $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 0.82-0.87(24H, br. s, H-1, 32-35, 38-40), 1.24(3H, s, H-36), 1.65(3H, s, H-37), 1.95(2H, t,  $J=7.3$  Hz, H-20), 2.15(2H, m, H-17), 2.71(1H, t,  $J=6.3$  Hz, H-15), 5.39(1H, t,  $J=6.9$  Hz, H-18);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 14.3(C-37), 16.4(C-36), 19.8(C-35), 19.9(C-38), 19.9(C-39), 19.9(C-34), 22.8(C-1), 22.8(C-32), 22.9(C-40), 22.9(C-33), 24.7(C-25), 24.7(C-4), 24.7(C-16), 24.7(C-8), 24.7(C-29), 25.0(C-12), 25.4(C-21), 28.2(C-2), 28.2(C-31), 29.6(C-17), 29.8(C-24), 32.9(C-10), 33.1(C-6), 33.1(C-23), 33.1(C-27), 36.9(C-22), 37.5(C-11), 37.6(C-5), 37.6(C-9), 37.6(C-28), 37.7(C-7), 37.7(C-26), 39.6(C-3), 39.6(C-13), 39.6(C-30), 40.1(C-20), 59.7(C-14), 63.3(C-15), 123.3(C-18), 140.5(C-19)。上述数据与文献报道的环氧树脂烯一致(Delahais *et al.*, 1997), 故鉴定化合物 **16** 为环氧树脂烯。

化合物 **17** 白色粉末, 分子式为  $\text{C}_{41}\text{H}_{70}\text{O}_3$ , ESI-MS:  $m/z$  610  $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 0.75(3H, s, H-26), 0.83(3H, s, H-25), 0.93(3H, s, H-24), 0.97(3H, s, H-27), 1.25(4 $\text{CH}_2$ , br. s, H-4'-7'), 1.69(3H, s, H-30), 2.26(2H, t,  $J=7.5$  Hz, H-2'), 2.35(1H, m, H-19), 3.80(1H, s, H-28a), 3.82(1H, s, H-28b), 4.45(1H, dd,  $J=7.5, 10.5$  Hz, H-3), 4.73, 4.60(2H, brs, H-29);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 14.2(C-11'), 14.8(C-27), 15.5(C-24), 16.1(C-25), 16.3(C-26), 18.4(C-6), 19.5(C-30), 21.0(C-11), 22.8(C-10'), 24.8(C-8'), 25.6(C-12), 27.5(C-15), 28.1(C-23), 29.2(C-8'), 29.4(C-16), 29.4(C-7'), 29.5(C-6'), 29.6(C-5'), 29.8(C-21), 29.8(C-4'), 30.6(C-9'), 32.0(C-3'), 32.7(C-2'), 34.0(C-7), 34.5(C-22), 37.2(C-10), 37.8(C-

13), 38.5(C-1), 38.8(C-4), 40.8(C-8), 42.6(C-14), 47.0(C-17), 48.4(C-18), 49.4(C-19), 50.7(C-9), 55.5(C-5), 56.5(C-28), 79.2(C-3), 150.5(C-20), 109.8(C-29), 181.2(C-1')。上述数据与文献报道的 28-O-月桂酸酯白桦醇一致(Harish *et al.*, 2010), 故鉴定化合物 **17** 为 28-O-月桂酸酯白桦醇。

## 参考文献:

- Chen JY(陈家源), Ya QK(牙启康), Lu WJ(卢文杰), *et al.* 2008. Study on the chemical constituents of *Baeckea frutescens* (岗松化学成分的研究)[J]. *Nat Prod Res Develop* (天然产物研究与开发), **20**:827-829
- Chen JJ, Lina WJ, Shieha PC, *et al.* 2010. A new long-chain alkene and antituberculosis constituents from the leaves of *Pourthiaea lucida*[J]. *Eichem & Biodiv*, **7**:717-721
- Delahais V, Metzger P. 1997. Four polymethylsqualene epoxides and one acyclic tetraterpene epoxide from *Botryococcus braunii*[J]. *Phytochemistry*, **44**:671-678
- Dirk U, Josef Z, Hans B, Klaus PA. 2004. Biosynthesis of the irregular monoterpene artemisia ketone, the sesquiterpene germacrene D and other isoprenoids in *Tanacetum vulgare* (Asteraceae)[J]. *Phytochemistry*, **65**:2 463-2 470
- Editorial Committee of Flora of China(中国科学院中国植物志编辑委员会). 2004. Flora of China(中国植物志)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), **79**:68-69
- Hideyuki T, Hiroyuki K, Tatsuharu T, *et al.* 2001. Lupeol esters from the twig bark of Japanese Pear (*Pyrus serotina* Rehd) cv. Shinko[J]. *M Biosci Biotechnol Biochem*, **65**(5), 1 198-1 201
- Harish K, Goran N, Jutta K. 2010. Synthesis and anticancer activity of novel betulinic acid and betulin derivatives[J]. *Archiv der Pharm*, **343**:449-457
- Jiang N(蒋宁). 2007. Pharmacognostical studies on *Ainsliaea glabra* Hemsl.(光叶兔儿风生药学研究)[D]. Chengdu(成都): Sichuan University(四川大学)
- Khalilov LM, Khalilova AZ, Shakurova ER. 2003. PMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of biologically active compounds. XII. taraxasterol and its acetate from the aerial part of *Onopordum acanthium*[J]. *Chem Nat Compound*, **39**(3):285-288
- Klaudia M, Jolanta M, Wanda K. 2010. Sesquiterpenoids and phenolics from roots of *Taraxacum udum*[J]. *Fitoterapia*, **81**:434-436
- Liu T(刘涛), Li ZL(李占林), Wang Y(王宇), *et al.* 2012. Studies on the secondary metabolites from the marine-derived fungus *Hypocrea virens* (海洋来源真菌 *Hypocrea virens* 的次级代谢产物研究)[J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), **29**(2):93-97
- Li XH(李雪虎), Liang JP(梁剑平), Lu XH(陆锡宏), *et al.* 2011. Studies on chemical constituents from leaves of *Isatis indigotica* (大青叶的化学成分的研究)[J]. *Lishizhen Med & Mat Med Res* (时珍国医国药), **22**(9):2 144-2 145
- Lu YH, Wang ZT, Xu LS, *et al.* 2003. Three anthraquinones isolated from *Aster tataricus*[J]. *J Chin Pharm Sci*, **12**(2): 112-113
- Mei D, Yukiko ODA, Mitsuru H. 2000. (10E, 12Z, 15Z)-9-Hydroxy-10,12,15-octadecatrienoic acid methyl ester as an anti-in-