·化学与分析·

牛李化学成分分离鉴定

刘曦[1]，王勇[1]，况晓东[2]，任刚[3]，何小汝[4]，冯丽华[1]，汪玢[1]，周志望[1*]
(1. 南昌大学 药学院，南昌 330006；2. 南昌大学 基础医学院，南昌 330006；
3. 江西中医药大学 中药资源与民族药研究中心，南昌 330004；
4. 江西中医药大学 现代中药制剂教育部重点实验室，南昌 330004)

[摘要] **目的**：研究波罗蜜属植物牛李 *Artocarpus nigrifolius* 枝条的化学成分。**方法**：采用硅胶，小孔树脂(MCI gel)，LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20)，ODS，HPLC 等柱色谱分离手段，对牛李干燥枝条的 95% 乙醇提取物进行了系统的化学成分研究，根据化合物的理化性质及光谱数据鉴定其结构。**结果**：共分离了 26 个化合物，大部分为三萜类成分。包括 16 个三萜，2 个降三萜，6 个甾醇，1 个苯甲醛衍生物和 1 个小分子胺类化合物。分别鉴定为 20-hydroxy-4α,4β,14α-trimethyl-9β,19-cyclopregnane-3-one(**1**)，1-(*N*-叔丁基)氨基丙酮(**2**)，24-methylenecycloartanone(**3**)，cyclolaudenone(**4**)，24-methylenecycloartanol(**5**)，4-羟基-3，5-二甲氧基苯甲醛(**6**)，环桉烯醇(**7**)，cycloart-23-ene-3β，25-diol(**8**)，β-谷甾醇(**9**)，3β，24，25-trihydroxycycloartane(**10**)，(23*E*)-27-nor-3α-hydroxycycloart-23-en-25-one(**11**)，3β-hydroxy-22，23，24，25，26，27-hexanordammarane-20-one(**12**)，12-en-3β-hydroxy-olean-11-one(**13**)，(24*S*)-cycloartane-24，25-diol-3-one(**14**)，桦木酸(**15**)，羽扇豆醇(**16**)，α-香树脂醇(**17**)，(22*E*)-25，26，27-trinor-3β-hydroxycycloart-22-en-24-al(**18**)，3β-hydroxy-urs-11-en-13β，28-olide(**19**)，11α-hydroxy-α-amyrin(**20**)，3β-羟基豆甾-5，22-二烯-7-酮(**21**)，7-ketositosterol(**22**)，β-香树脂醇(**23**)，(24*S*)-麦角甾-5-烯-3β，7α，二醇(**24**)，7α-hydroxysitosterol(**25**)和 7β-hydroxysitosterol(**26**)。**结论**：化合物 **1** 为新的环阿屯烷型 C_{24} 降三萜，化合物 **2** 为首次以天然产物的形式从自然界中获得，化合物 **6**，**8**，**11**，**15**～**17**，**20**，**22** 和 **23** 均为首次从波罗蜜属植物中分离得到，其余化合物均为首次从桑科植物中分离得到。三萜类成分可能为牛李的抗肿瘤活性物质基础，值得进一步深入研究。

[关键词] 波罗蜜属；牛李；化学成分；三萜；甾醇
[中图分类号] R282；R931；R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2018)04-0056-10
[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2018040056
[网络出版地址] http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20171127.0904.016.html
[网络出版时间] 2017-11-27 9:04

Isolation and Identification of Chemical Constituents from *Artocarpus nigrifolius*

LIU Xi[1], WANG Yong[1], KUANG Xiao-dong[2], REN Gang[3], HE Xiao-ru[4],
FENG Li-hua[1], WANG Bin[1], ZHOU Zhi-wang[1*]
(1. *School of Pharmacy*, *Nanchang University*, *Nanchang* 330006, *China*;
2. *School of Basic Medical Sciences*, *Nanchang University*, *Nanchang* 330006, *China*;
3. *Research Center of Traditional Chinese Medicinal Resources and Ethnic Medicines*, *Nanchang* 330004, *China*;
4. *Key Laboratory Modern Preparation of Traditional Chinese Medicine* (*TCM*), *Ministry of Education*, *Jiangxi University of TCM*, *Nanchang* 330004, *China*)

[**Abstract**] **Objective**: To study the chemical constituents of *Artocarpus nigrifolius* of *Artocarpus* genus (Moraceae). **Method**: Compounds were isolated and purified by the normal phase silica gel, MCI gel, Sephadex

[收稿日期] 20170902(003)
[基金项目] 国家自然科学基金项目(21362023)；江西省自然科学基金项目(20142BAB215021，20151BAB205083)
[第一作者] 刘曦，硕士，从事天然药物活性成分的研究，E-mail：907635151@qq.com
[通信作者] *周志望，硕士生导师，副教授，从事基于活性天然产物的新药研究，E-mail：zhouzw@ncu.edu.cn

LH-20, ODS, HPLC and other column chromatography separation methods. Their structures were identified by spectrascopic methods based on physicochemical properties. **Result**: Twenty-six compounds, including 16 triterpenoids, 2 nortriterpenoids, 6 steroids, 1 benzaldehyde derivative and 1 amino compound, were isolated from the ethyl acetate fraction in 95% ethanol extract of *Artocarpus nigrifolius*. All of the above isolates were identified as 20-hydroxy-4α, 4β, 14α-trimethyl-9β, 19-cyclopregnane-3-one (**1**), 1-(*tert*-butylamino) propan-2-one (**2**), 24-methylenecycloartanone (**3**), cyclolaudenone (**4**), 24-methylenecycloartanol (**5**), 4-hydroxy-3, 5-dimethxybenzaldehyde (**6**), cycloeucalenol (**7**), cycloart-23-ene-3β, 25-diol (**8**), β-sitosterol (**9**), 3β, 24, 25-trihydroxycycloartane (**10**), (23*E*) -27-nor-3α-hydroxycycloart-23-en-25-one (**11**), 3β-hydroxy-22, 23, 24, 25, 26, 27-hexanordammarane-20-one (**12**), 12-en-3β-hydroxy-olean-11-one (**13**), (24*S*) -cycloartane-24, 25-diol-3-one (**14**), betulinic acid (**15**), lupeol (**16**), α-amyrin (**17**), (22*E*) -25, 26, 27-trinor-3β-hydroxycycloart-22-en-24-al (**18**), 3β-hydroxy-urs-11-en-13β, 28-olide (**19**), 11α-hydroxy-α-amyrin (**20**), (22*E*) -3β-hydroxystigmasta-5, 22-dien-7-one (**21**), 7-ketositosterol (**22**), β-amyrin (**23**), (24*S*) -methyl-5-cholestene-3β, 7α-diol (**24**), 7α-hydroxysitosterol (**25**) and 7β-hydroxysitosterol (**26**), respectively. **Conclusion**: Compound **1** is a novel cycloartane C_{24} nortriterpenoid, and compound **2** is reported as a naturally occurring compound for the first time. Compounds **6**, **8**, **11**, **15-17**, **20**, **22** and **23** are isolated from *Artocarpus* genus for the first time. Besides, all of the other compounds were isolated from *Artocarpus* genus for the first time. Triterpenoids may be the antitumor active components of *A. nigrifolius*, and is worth further study.

[**Key words**] *Artocarpus*; *Artocarpus nigrifolius*; chemical constituent; triterpenoid; sterol

牛李为桑科波罗蜜属植物,在我国主要分布于云南省。该属植物大多具有药用价值,常被用作传统民间用药。在台湾,面包树(*Artocarpus altilis*)的树皮、花蕾和根皮常被用来治疗肝硬化和高血压[1];在印尼,波罗蜜被称为 Jamu,用来消炎、治疗疟疾、发烧、肺结核和痢疾[2];在斯里兰卡,菠萝蜜(*A. heterophyllus*)和 *A. longifolia* 常用于治疗糖尿病[3];而在我国西南地区,二色菠萝蜜(*A. styracifolius*)的根部则多用于风湿性关节炎、腰肌劳损、半身不遂和跌打损伤的治疗[4]。化学研究表明,波罗蜜属植物富含异戊烯基酚类成分[5],包括异戊烯基取代的黄酮,查尔酮,二苯乙烯,2-芳基苯并呋喃等次生代谢产物。此外,国内外学者从该属植物中还分离得到了三萜、苯丙素、甾体皂苷和木脂素等成分[6]。目前,仅有 1 篇文献有关牛李的化学及药理研究报道。Hoi 等[7]对牛李的化学成分进行了初步的研究,从其茎皮中得到了桦木酸,β-谷甾醇,木栓酮,artochamin B,α-香树脂醇乙酸酯和 2-C-methyl-*D*-erythritol4-*O*-α-*D*-glucopyranoside 等 6 个成分,活性测试结果表明部分化合物对 MCF7, Lu, HepG2 和 KB 细胞具有显著的体外细胞增殖抑制作用。本课题组在前期研究中发现,牛李枝条的提取物对 A549 和 SiHa 等肿瘤细胞显示良好的细胞毒增殖抑制。为进一步探究牛李的化学成分,阐明其药用物质基础。本文对其进行了系统的化学成分研究,从中分离了 26 个化合物(图 1),其中化合物 **1** 为新的环阿屯烷型降三萜,化合物 **2** 为首次以天然产物的形式从自然界获得,化合物 **6**,**8**,**11**,**15 ~ 17**,**20**,**22** 和 **23** 为首次从波罗蜜属植物中分离得到。其余化合物均为首次从桑科植物中分离得到。

1 材料

BrukerAX-600 型核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司),TripleTOF5600 型液质联用色谱仪(ABSCIEX 公司);安捷伦 1200 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司),LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(SephadexLH-20,美国 GE Healthcare 公司),CHP20P 型精细分离树脂(MCI gel,75 ~ 150 μm,日本 Mitsubishi 公司),反相硅胶 ODS-A gel(12 nm,S-75 μm,日本 YMC 公司),YMC-Pack ODS 半制备柱(10 mm × 250 mm,5 μm,日本 YMC 公司),薄层硅胶板(烟台江友硅胶开发有限公司),柱色谱硅胶(青岛海洋化工有限公司,100 ~ 200,200 ~ 300 目),色谱纯甲醇和乙腈(百灵威公司),其他试剂均为市售分析纯(西陇化工股份有限公司)。

本实验药材采自云南省勐腊县,经中国科学院西双版纳热带植物园许又凯教授鉴定为桑科波罗蜜属植物牛李 *Artocarpus nigrifolius*,凭证标本(批号 AN2014-09)保存于南昌大学药学院标本馆。

2 提取与分离

取牛李干燥枝条 5.0 kg,粉碎后于室温下用

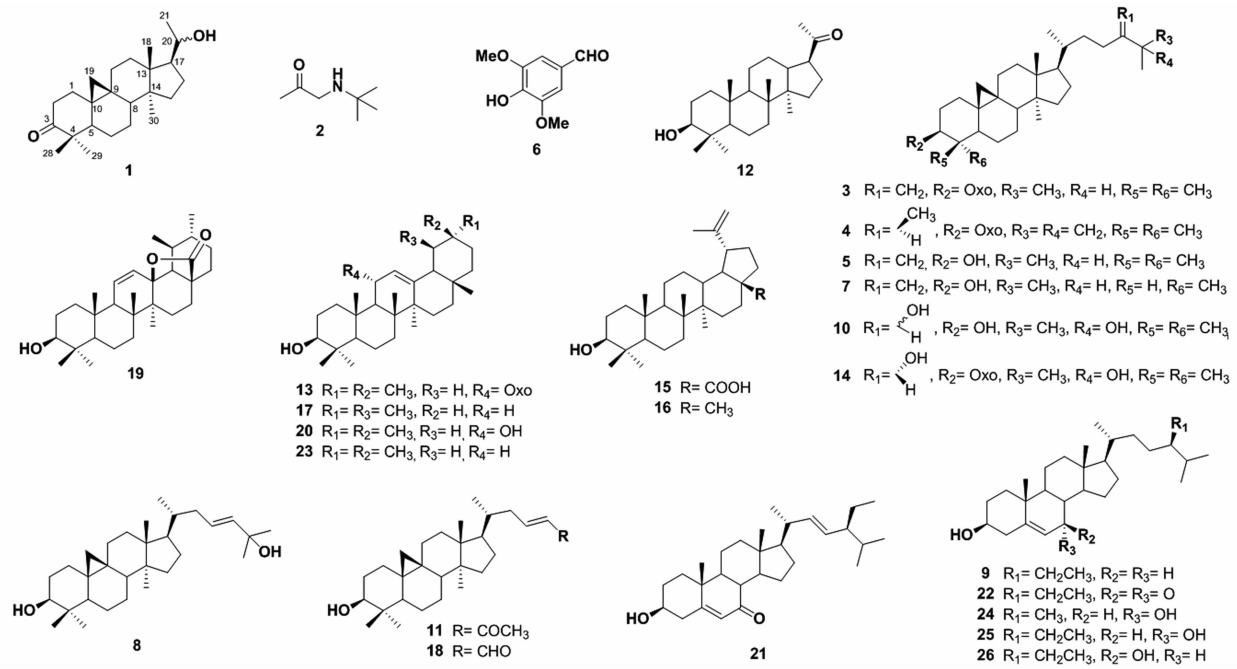

图 1　牛李枝条中分离得到的化合物

Fig. 1　Compounds isolated from twigs of *Artocarpus nigrifolius*

95% 乙醇溶液冷浸提取 3 次，合并提取液，减压浓缩得粗浸膏 250 g。加适量水混悬，经乙酸乙酯萃取得乙酯部位 51.2 g，采用硅胶柱色谱以石油醚-丙酮（100∶5 ~ 0∶100）进行梯度洗脱，得到 Fr. 1 ~ Fr. 8 共 8 个组分。Fr. 4 经由正相硅胶色谱柱（石油醚-丙酮 15∶1 ~ 8∶1）梯度洗脱和 ODS 反相柱（CH_3OH）洗脱得到化合物 **2**（14 mg）和 **9**（9 mg）。Fr. 1 依次用正相硅胶柱（石油醚-乙酸乙酯 20∶1 ~ 5∶1）梯度洗脱得到化合物 **3**（2 mg），**4**（2 mg）和 **5**（26 mg）。Fr. 6 分别经 Sephadex LH-20 柱色谱（三氯甲烷-甲醇 1∶1），正相硅胶柱（石油醚-丙酮 5∶1 ~ 2∶1），ODS 反相色谱（甲醇-水 90∶10 ~ 100∶0）和液相色谱（乙腈-水 85∶15）纯化得到化合物 **1**（1.5 mg），**8**（20 mg），**11**（2 mg），**12**（3 mg），**13**（3 mg），**14**（6 mg），**15**（5 mg），**18**（2 mg），**19**（2 mg），**20**（2 mg），**21**（3 mg）和 **22**（2 mg）。Fr. 7 利用 MCI 柱色谱（甲醇-水5∶1 ~ 3∶1）分成 Fr. 7-1 ~ Fr. 7-4 共 4 个亚组分。Fr. 7-1 经 ODS 反相柱色谱（甲醇-水 90∶10 ~ 100∶0），正相硅胶梯度洗脱（石油醚-丙酮 8∶1 ~ 2∶1）分离得到化合物 **10**（5 mg），**24**（2 mg），**25**（3 mg）和 **26**（3 mg）。Fr. 2 用硅胶柱（石油醚-丙酮 80∶1 ~ 40∶1）洗脱后，接着用 ODS 反相色谱柱（纯甲醇），正相硅胶柱（石油醚-乙酸乙酯 20∶1 ~ 5∶1）梯度洗脱，最后用液相色谱（乙腈-水 95∶5）纯化得到化合物 **7**（2 mg），**16**（2 mg），**17**（3 mg），**23**（3 mg）。Fr. 8 经 MCI 柱色谱（95% 甲醇-丙酮）洗脱得到 Fr. 8-1，Fr. 8-2，Fr. 8-3 共 3 个亚组分。Fr. 8-1 分别通过正相硅胶柱（石油醚-丙酮 8∶1 ~ 1∶1）梯度洗脱，ODS 反相柱（95% 甲醇）和液相色谱（乙腈-水 50∶50）分离得到化合物 **6**（4 mg）。

3　结构鉴定

化合物 **1**　白色固体；(+)HR-ESI-MS 准分子离子峰 *m/z* 359.565 1 $[M+H]^+$（计算值 359.565 3）给出其分子式 $C_{24}H_{38}O_2$。^{1}H-NMR 谱（表 1）显示 4 个单峰甲基 δ_H：1.10（3H，s），1.05（3H，s），1.00（3H，s），0.92（3H，s），1 个双峰甲基 δ_H：1.22（3H，d，J = 6.0 Hz），1 个连氧碳上的质子 δ_H：3.72（1H，m）和 1 对环丙烷质子 δ_H：0.80（1H，d，J = 4.2 Hz）和 0.57（1H，d，J = 4.2 Hz）。化合物 **1** 的 1D NMR 数据（表 1）与 4α，4β，14α-trimethyl-9β，19-cyclopregnane-3，20-dione[8] 的非常相似，不同之处在于前者比后者多了 1 个连氧的 CH［δ_H：3.72（1H，m）/δ_C：71.3］和 1 个双峰甲基［δ_H：1.22（3H，d，J = 6.0 Hz）］，但少了 C-21 位单峰甲基［δ_H：2.12（3H，s）/δ_C：31.2］和 C-20 位羰基（δ_C：210.3）。因此，推测化合物 **1** 为后者的 C-20 位羰基还原产物。HMBC 谱中，H-17，H_2-16 和 H_3-21 与 C-20（δ_C：71.3）的相关以及 H_3-21 与 C-17（δ_C：54.8）的相关证实了上述推断，化合物 **1** 的平面结构经由 ^{1}H-^{1}H COSY，H-SQC 及详细的 HMBC 谱得到完全解析（图 2a）。ROESY 谱（图 2b）表明

其相对构型与普通环阿屯烷三萜一致,其 C-20 位绝对构型未确定。故将其命名为 20-hydroxy-4α,4β,14α-trimethyl-9β,19-cyclopregnane-3-one,为新的环阿屯烷型降三萜。

表 1 化合物 1 的 ^{1}H-NMR($CDCl_3$,600 MHz)和 ^{13}C-NMR($CDCl_3$,150 MHz)数据

Table 1 ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) and ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) data of compound 1

位置	δ_H	δ_C
1	1.87(α-H,td,J=13.8,2.4 Hz),1.54(β-H,m)	33.4
2	2.71(β-H,td,J=13.8,6.6 Hz), 2.31(α-H,ddd,J=13.8,4.2,2.4 Hz)	37.5
3		216.5
4		50.1
5	1.72(dd,J=12.3,4.5 Hz)	48.3
6	1.56(α-H,m),0.96(β-H,dd,J=12.6,2.4 Hz)	21.4
7	1.39(β-H,m),1.16(α-H,dd,J=12.3,2.7 Hz)	25.9
8	1.60(m)	47.5
9		20.9
10		26.1
11	2.02(α-H,m),1.21(β-H,m)	26.5
12	1.64(α-H,m),1.59(β-H,m)	31.8
13		44.7
14		48.7
15	1.40(2H,m)	35.4
16	2.06(β-H,m),1.59(α-H,m)	26.1
17	1.82(t,J=9.6 Hz)	54.8
18	1.00(3H,s)	18.6
19	0.80(*endo*-H,d,J=4.2 Hz),0.57(*exo*-H,d,J=4.2 Hz)	29.6
20	3.72(m)	71.3
21	1.22(3H,d,6.0)	23.1
28	1.05(3H,s)	22.2
29	1.10(3H,s)	20.8
30	0.92(3H,s)	19.2

化合物 **2** 白色固体;(+)HR-ESI-MS 准分子离子峰 m/z 130.1154[M+H]$^+$(计算值 130.1156)给出其分子式 $C_7H_{15}NO$。^{1}H-NMR 谱数据显示 1 个叔丁基 δ_H:1.24(9H,s),1 个乙酰基 δ_H:2.17(3H,s),1 个亚甲基 δ_H:2.62(2H,s)以及 1 个活泼氢质子 3.81(1H,br s,NH);^{13}C-NMR 和 DEPT 谱数据中共显示了 7 个碳信号,包括 1 个羰基 δ_C:210.8(C-2),1 个季碳 δ_C:69.5(C-4),1 个仲碳 δ_C:53.9

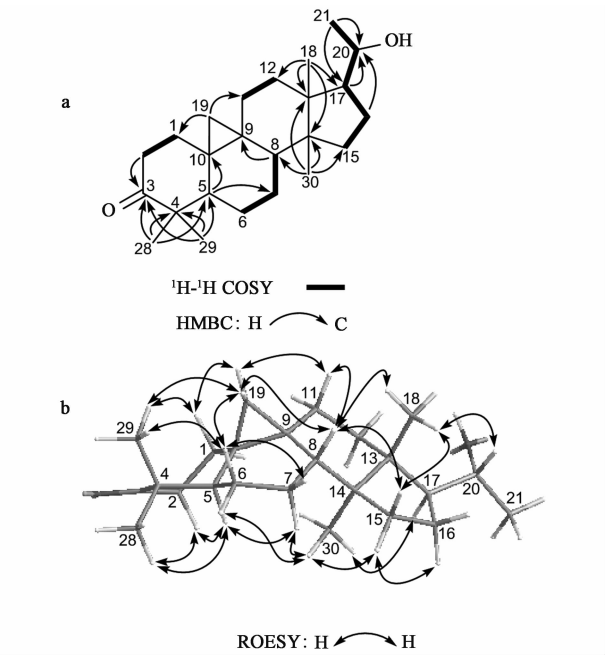

图 2 化合物 1 的 ^{1}H-^{1}H COSY 和主要的 HMBC 相关(a)及化合物 1 的关键 NOE 相关(b)

Fig. 2 ^{1}H-^{1}HCOSY and selected HMBC correlations of compound 1 (a) and key NOE correlations of compound 1 (b)

(C-3)以及 4 个甲基信号 δ_C:31.7(C-1),29.3(C-5),29.3(C-6),29.3(C-7)。综合上述波谱数据,故鉴定化合物 **2** 为 1-(*N*-叔丁基)氨基丙酮。

化合物 **3** 白色固体;^{1}H-NMR(600 MHz,$CDCl_3$)δ:4.72(1H,br s,H-31a),4.67(1H,br s,H-31b),1.10(3H,s,H-29),1.05(3H,s,H-28),1.03(3H,d,J=6.6 Hz,H-27),1.02(3H,d,J=6.6 Hz,H-26),1.01(3H,d,J=6.6 Hz,H-21),0.91(3H,s,H-18),0.90(3H,s,H-30),0.78(1H,d,J=4.2 Hz,H-19a),0.57(2H,t,J=4.2 Hz,H-19b);^{13}C-NMR(150 MHz,$CDCl_3$)δ:33.4(C-1),37.5(C-2),216.6(C-3),50.2(C-4),48.4(C-5),21.5(C-6),28.1(C-7),47.9(C-8),21.1(C-9),27.0(C-10),25.9(C-11),35.6(C-12),45.4(C-13),48.8(C-14),32.8(C-15),26.8(C-16),52.3(C-17),18.3(C-18),29.5(C-19),36.1(C-20),18.1(C-21),35.0(C-22),31.3(C-23),156.9(C-24),33.8(C-25),22.0(C-26),21.9(C-27),19.3(C-28),22.2(C-29),20.8(C-30),106.0(C-31)。以上数据与文献[9]报道一致,故鉴定化合物 **3** 为 24-methylenecycloartanone。

化合物 **4** 白色固体;^{1}H-NMR(600 MHz,$CDCl_3$)δ:4.67(2H,m,H-26),1.64(3H,s,H-27),1.10(3H,s,H-29),1.05(3H,s,H-28),1.00(3H,d,

J = 7.2 Hz, H-31), 0.91 (3H, s, H-18), 0.90 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 0.78 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-19a), 0.56 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-19b); ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 33.5 (C-1), 37.5 (C-2), 216.6 (C-3), 50.3 (C-4), 48.5 (C-5), 21.5 (C-6), 28.1 (C-7), 47.9 (C-8), 21.1 (C-9), 26.0 (C-10), 26.8 (C-11), 32.8 (C-12), 48.7 (C-13), 45.3 (C-14), 35.6 (C-15), 25.9 (C-16), 52.3 (C-17), 18.1 (C-18), 29.6 (C-19), 36.1 (C-20), 18.4 (C-21), 33.9 (C-22), 31.5 (C-23), 41.6 (C-24), 150.2 (C-25), 109.4 (C-26), 18.7 (C-27), 22.2 (C-28), 20.8 (C-29), 19.3 (C-30), 20.2 (C-31)。以上数据与文献[10]报道一致，故鉴定化合物 **4** 为 cyclolaudenone。

化合物 **5** 白色固体；^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 4.72 (1H, s, H-31a), 4.66 (1H, s, H-31b), 3.28 (1H, dd, J = 10.8, 4.2 Hz, H-3), 1.04 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-26), 1.03 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-27), 0.93 (3H, s, H-18), 0.90 (3H, s, H-28), 0.89 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-21), 0.83 (3H, s, H-30), 0.81 (3H, s, H-29), 0.55 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-19b), 0.33 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-19a); ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 32.0 (C-1), 30.4 (C-2), 78.9 (C-3), 40.5 (C-4), 47.2 (C-5), 21.2 (C-6), 28.2 (C-7), 48.0 (C-8), 19.4 (C-9), 26.5 (C-10), 26.0 (C-11), 32.9 (C-12), 45.4 (C-13), 48.0 (C-14), 29.7 (C-15), 26.6 (C-16), 52.3 (C-17), 18.1 (C-18), 29.7 (C-19), 32.9 (C-20), 18.4 (C-21), 35.2 (C-22), 31.4 (C-23), 159.8 (C-24), 33.9 (C-25), 21.9 (C-26), 19.4 (C-27), 18.1 (C-28), 14.0 (C-29), 25.5 (C-30), 106.1 (C-31)。以上数据与文献[11]报道一致，故鉴定化合物 **5** 为 24-methylenecycloartanol。

化合物 **6** 白色固体；^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 9.82 (1H, s, CHO), 7.16 (2H, s, H-2, H-6), 6.11 (1H, br s, OH), 3.98 (6H, s, 3-OCH_3, 5-OCH_3); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ: 128.5 (C-1), 106.7 (C-2), 147.4 (C-3), 142.9 (C-4), 147.4 (C-5), 106.7 (C-6), 191.7 (CHO), 56.5 (3-OCH_3), 56.5 (5-OCH_3)。以上数据与文献[12]报道一致，故鉴定化合物 **6** 为 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛。

化合物 **7** 白色固体；^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 4.72 (1H, s, H-31a), 4.66 (1H, s, H-31b), 3.21 (1H, ddd, J = 10.8, 9.0, 4.8 Hz, H-3), 1.04 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-26), 1.03 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-27), 0.98 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-29), 0.97 (3H, s, H-18), 0.89 (3H, s, H-30), 0.89 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 0.39 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-19b), 0.14 (1H, J = 3.6 Hz, H-19a); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ: 30.8 (C-1), 34.8 (C-2), 76.3 (C-3), 44.6 (C-4), 43.3 (C-5), 24.7 (C-6), 28.1 (C-7), 46.9 (C-8), 23.5 (C-9), 29.5 (C-10), 25.1 (C-11), 35.3 (C-12), 45.3 (C-13), 48.9 (C-14), 32.8 (C-15), 27.0 (C-16), 52.2 (C-17), 17.8 (C-18), 27.2 (C-19), 36.1 (C-20), 18.3 (C-21), 35.0 (C-22), 31.3 (C-23), 156.9 (C-24), 33.8 (C-25), 21.9 (C-26), 22.0 (C-27), 14.3 (C-29), 19.1 (C-30), 105.9 (C-31)。以上数据与文献[13]报道一致，故鉴定化合物 **7** 为环桉烯醇。

化合物 **8** 白色固体；^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.60 (2H, m, H-23, H-24), 3.28 (1H, dd, J = 10.8, 4.8 Hz, H-3), 1.31 (3H, s, H-26), 1.30 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-28), 0.96 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 0.88 (3H, s, H-30), 0.81 (3H, s, H-29), 0.57 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-19b), 0.35 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-19a); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ: 32.0 (C-1), 30.4 (C-2), 78.9 (C-3), 40.5 (C-4), 47.1 (C-5), 21.1 (C-6), 28.1 (C-7), 47.9 (C-8), 20.0 (C-9), 26.1 (C-10), 26.0 (C-11), 35.6 (C-12), 45.3 (C-13), 48.8 (C-14), 32.8 (C-15), 26.4 (C-16), 52.0 (C-17), 18.1 (C-18), 29.9 (C-19), 36.4 (C-20), 18.3 (C-21), 39.0 (C-22), 125.6 (C-23), 139.3 (C-24), 70.7 (C-25), 30.0 (C-26), 29.9 (C-27), 19.3 (C-28), 25.4 (C-29), 14.0 (C-30)。以上数据与文献[14]报道一致，故鉴定化合物 **8** 为 cycloart-23-ene-3β,25-diol。

化合物 **9** 白色固体；^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.35 (1H, m, H-6), 3.53 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-21), 0.89 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-26), 0.91 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-27), 0.87 (3H, t, J = 6.0 Hz, H-29), 0.68 (3H, s, H-18)。以上数据与文献[15]报道一致，故鉴定化合物 **9** 为 β-谷甾醇。

化合物 **10** 白色固体；^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 3.35 (1H, m, H-24), 3.29 (1H, m, H-3), 1.22 (1H, s, H-26), 1.17 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, s, H-28), 0.90 (3H, s, H-30), 0.81 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 0.56 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-19a), 0.34 (1H, d, J = 4.2 Hz,

H-19b)；^{13}C-NMR($CDCl_3$，150 MHz)δ：32.0(C-1)，30.3(C-2)，78.8(C-3)，40.5(C-4)，47.1(C-5)，21.1(C-6)，28.2(C-7)，48.0(C-8)，20.0(C-9)，26.1(C-10)，26.0(C-11)，33.2(C-12)，45.3(C-13)，48.8(C-14)，35.6(C-15)，26.5(C-16)，52.5(C-17)，18.1(C-18)，30.0(C-19)，36.4(C-20)，18.4(C-21)，33.6(C-22)，28.7(C-23)，79.6(C-24)，73.3(C-25)，23.2(C-26)，26.6(C-27)，25.4(C-28)，14.0(C-29)，19.3(C-30)。以上数据与文献[16]报道一致，故鉴定化合物 **10** 为一对差向异构体 3β，24*R*，25-trihydroxycycloartane 和 3β，24*S*，25-trihydroxycycloartane。

化合物 **11** 白色固体；^{1}H-NMR(600 MHz，$CDCl_3$)δ：6.80(1H，ddd，*J* = 15.6，9.0，6.6 Hz，H-23)，6.08(1H，dt，*J* = 15.6，1.2 Hz，H-24)，3.29(1H，m，H-3)，2.26(3H，s，H-26)，0.98(3H，s，H-18)，0.97(3H，s，H-28)，0.90(3H，d，*J* = 6.6 Hz，H-21)，0.89(3H，s，H-30)，0.81(3H，s，H-29)，0.56(1H，d，*J* = 4.2 Hz，H-19a)，0.34(1H，d，*J* = 4.2 Hz，H-19b)；^{13}C-NMR($CDCl_3$，150 MHz)δ：32.0(C-1)，30.4(C-2)，78.8(C-3)，40.5(C-4)，47.1(C-5)，21.1(C-6)，26.0(C-7)，48.0(C-8)，19.9(C-9)，26.1(C-10)，26.4(C-11)，32.8(C-12)，45.4(C-13)，48.9(C-14)，35.5(C-15)，28.2(C-16)，52.2(C-17)，18.1(C-18)，29.9(C-19)，36.2(C-20)，18.6(C-21)，39.6(C-22)，147.6(C-23)，132.6(C-24)，198.4(C-25)，26.9(C-26)，25.4(C-28)，14.0(C-29)，19.3(C-30)。以上数据与文献[17]报道一致，故鉴定化合物 **11** 为(23*E*)-27-nor-3β-hydroxycycloart-23-en-25-one。

化合物 **12** 白色固体；^{1}H-NMR(600 MHz，$CDCl_3$)δ：3.20(1H，dd，*J* = 11.4，4.2 Hz，H-3)，2.70(1H，td，*J* = 10.4，6.0 Hz，H-17)，2.13(3H，s，H-21)，0.77(3H，s)，0.85(3H，s)，0.87(3H，s)，0.98(3H，s)，0.98(3H，s)；^{13}C-NMR($CDCl_3$，150 MHz)δ：39.1(C-1)，27.4(C-2)，28.9(C-3)，39.0(C-4)，55.9(C-5)，18.3(C-6)，35.6(C-7)，40.5(C-8)，50.7(C-9)，37.2(C-10)，21.2(C-11)，25.6(C-12)，45.2(C-13)，50.1(C-14)，31.6(C-15)，26.0(C-16)，54.3(C-17)，15.6(C-18)，15.4(C-19)，212.5(C-20)，29.7(C-21)，28.0(C-28)；16.2(C-29)；15.9(C-30)。以上数据与文献[18]报道一致，故鉴定化合物 **12** 为 3β-hydroxy-22，23，24，25，26，27-hexanordammarane-20-one。

化合物 **13** 白色固体；^{1}H-NMR(600 MHz，$CDCl_3$)δ：5.59(1H，s，H-12)，3.23(1H，dd，*J* = 10.8，4.8 Hz，H-3)，2.34(1H，s，H-9)，1.36(3H，s)，1.14(3H，s)，1.13(3H，s)，1.00(3H，s)，0.90(3H，s)，0.89(3H，s)，0.86(3H，s)，0.81(3H，s)；^{13}C-NMR($CDCl_3$，150 MHz)δ：47.6(C-1)，27.3(C-2)，78.8(C-3)，39.2(C-4)，55.0(C-5)，17.5(C-6)，32.8(C-7)，45.4(C-8)，61.8(C-9)，37.1(C-10)，200.3(C-11)，128.1(C-12)，170.6(C-13)，43.4(C-14)，26.4(C-15)，26.5(C-16)，32.4(C-17)，47.5(C-18)，45.2(C-19)，31.1(C-20)，34.5(C-21)，36.5(C-22)，28.1(C-23)，15.6(C-24)，16.4(C-25)，18.7(C-26)，23.5(C-27)，28.8(C-28)，33.1(C-29)，23.5(C-30)。以上数据与文献[19]报道一致，故鉴定化合物 **13** 为 12-en-3β-hydroxy-olean-11-one。

化合物 **14** 白色固体；^{1}H-NMR(600 MHz，$CDCl_3$)δ：3.35(1H，t，*J* = 6.6 Hz，H-24)，1.22(1H，s，H-26)，1.17(3H，s，H-27)，1.10(3H，s，H-29)，1.05(3H，s，H-28)，1.01(3H，s，H-18)，0.91(3H，s，H-30)，0.89(3H，d，*J* = 6.6 Hz，H-21)，0.79(1H，d，*J* = 4.2 Hz，H-19a)，0.58(1H，d，*J* = 4.2 Hz，H-19b)；^{13}C-NMR($CDCl_3$，150 MHz)δ：33.4(C-1)，37.5(C-2)，216.7(C-3)，50.2(C-4)，48.4(C-5)，21.5(C-6)，28.2(C-7)，47.9(C-8)，21.1(C-9)，26.0(C-10)，25.9(C-11)，35.6(C-12)，45.4(C-13)，48.8(C-14)，32.8(C-15)，26.7(C-16)，52.4(C-17)，18.1(C-18)，29.6(C-19)，35.9(C-20)，18.1(C-21)，33.1(C-22)，28.4(C-23)，78.7(C-24)，73.2(C-25)，23.3(C-26)，26.6(C-27)，19.3(C-28)，22.2(C-29)，20.8(C-30)。以上数据与文献[20]报道一致，故鉴定化合物 **14** 为(24*S*)-cycloartane-24，25-diol-3-one。

化合物 **15** 白色固体；^{1}H-NMR(600 MHz，$CDCl_3$) δ：4.74(1H，d，*J* = 2.4 Hz，H-29a)，4.61(1H，m，H-29b)，3.19(1H，dd，*J* = 11.4，4.8 Hz，H-3)，1.69(3H，H-30)，0.98(3H，H-27)，0.96(3H，H-26)，0.94(3H，H-23)，0.82(3H，H-25)，0.75(3H，H-24)；^{13}C-NMR($CDCl_3$，150 Hz) δ：38.7(C-1)，27.4(C-2)，79.0(C-3)，38.9(C-4)，55.4(C-5)，18.3(C-6)，34.3(C-7)，40.7(C-8)，50.5(C-9)，37.2(C-10)，20.9(C-11)，25.5(C-12)，38.4(C-13)，42.5(C-14)，30.5(C-15)，32.2(C-16)，56.2(C-17)，49.3(C-18)，46.9(C-19)，150.4(C-20)，29.7(C-21)，37.0(C-22)，28.0(C-23)，15.4(C-

24), 16.2 (C-25), 16.0 (C-26), 14.7 (C-27), 180.7 (C-28), 109.7 (C-29), 19.4 (C-30)。以上数据与文献[21]报道一致,故鉴定化合物 **15** 为桦木酸。

化合物 **16** 白色固体;^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 4.69 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-29a), 4.57 (1H, m, H-29b), 3.19 (1H, dd, J = 11.4, 4.8 Hz, H-3), 1.68 (3H, H-30), 1.04 (3H, H-26), 0.97 (3H, H-27), 0.94 (3H, H-23), 0.83 (3H, H-25), 0.79 (3H, H-28), 0.76 (3H, H-24); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ: 38.9 (C-1), 27.8 (C-2), 79.3 (C-3), 40.2 (C-4), 55.6 (C-5), 18.7 (C-6), 34.4 (C-7), 41.6 (C-8), 50.7 (C-9), 37.3 (C-10), 21.1 (C-11), 25.3 (C-12), 38.2 (C-13), 43.0 (C-14), 27.8 (C-15), 35.7 (C-16), 43.2 (C-17), 48.3 (C-18), 48.6 (C-19), 151.1 (C-20), 29.9 (C-21), 40.6 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 16.5 (C-25), 16.1 (C-26), 14.7 (C-27), 18.2 (C-28), 109.6 (C-29), 19.7 (C-30)。以上数据与文献[22]报道一致,故鉴定化合物 **16** 为羽扇豆醇。

化合物 **17** 白色固体;^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.13 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12), 3.23 (1H, dd, J = 11.4, 4.8 Hz, H-3), 1.07 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-23), 0.96 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-29), 0.80 (3H, s, H-28), 0.80 (3H, s, H-24), 0.79 (3H, d, J = 4.5 Hz, H-30); ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 38.8 (C-1), 27.3 (C-2), 79.1 (C-3), 38.8 (C-4), 55.2 (C-5), 18.4 (C-6), 33.0 (C-7), 40.0 (C-8), 47.7 (C-9), 36.9 (C-10), 23.4 (C-11), 124.4 (C-12), 139.6 (C-13), 42.1 (C-14), 28.8 (C-15), 26.6 (C-16), 33.8 (C-17), 59.1 (C-18), 39.6 (C-19), 39.7 (C-20), 31.3 (C-21), 41.5 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.7 (C-25), 16.9 (C-26), 23.3 (C-27), 28.1 (C-28), 17.5 (C-29), 21.4 (C-30)。以上数据与文献[23]报道一致,故鉴定化合物 **17** 为 α-香树脂醇。

化合物 **18** 白色固体;^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 9.49 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-24), 6.72 (dd, 1H, J = 15.6, 9.0 Hz, H-22), 6.06 (dd, 1H, J = 15.6, 7.8 Hz, H-23), 3.29 (dd, 1H, J = 10.8, 4.2 Hz, H-3), 1.10 (d, 3H, J = 6.0 Hz, H-21), 1.04 (s, 3H, H-18), 0.97 (s, 3H, H-28), 0.91 (s, 3H, H-30), 0.76 (s, 3H, H-29), 0.58 (d, 3H, J = 4.2 Hz, H-19b), 0.35 (d, 3H, J = 4.2 Hz, H-19a); ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 31.9 (C-1), 30.2 (C-2), 78.8 (C-3), 40.4 (C-4), 47.0 (C-5), 21.0 (C-6), 26.0 (C-7) 47.9 (C-8), 19.8 (C-9), 26.1 (C-10), 26.3 (C-11), 32.8 (C-12), 45.8 (C-13), 48.8 (C-14), 35.6 (C-15), 28.1 (C-16), 51.3 (C-17), 18.3 (C-18), 29.9 (C-19), 40.8 (C-20), 18.5 (C-21), 165.3 (C-22), 130.6 (C-23), 195.0 (C-24), 25.4 (C-28), 14.0 (C-29), 19.3 (C-30)。以上数据与文献[24]报道一致,故鉴定化合物 **18** 为 (22*E*)-25, 26, 27-trinor-3β-hydroxycycloart-22-en-24-al。

化合物 **19** 白色固体;^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.97 (1H, dd, J = 10.2, 1.8 Hz, H-12), 5.53 (1H, dd, J = 10.2, 3.0 Hz, H-11), 3.22 (1H, dd, J = 10.8, 4.8 Hz, H-3), 1.17 (3H, s, H-27), 1.05 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-29), 0.99 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, J = 6.0 Hz, H-30), 0.92 (3H, s, H-25), 0.79 (3H, s, H-24); ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 38.4 (C-1), 27.1 (C-2), 79.0 (C-3), 39.1 (C-4), 54.9 (C-5), 17.8 (C-6), 31.4 (C-7), 42.1 (C-8), 53.2 (C-9), 36.5 (C-10), 129.0 (C-11), 133.6 (C-12), 89.8 (C-13), 41.8 (C-14), 25.7 (C-15), 23.0 (C-16), 45.2 (C-17), 60.7 (C-18), 38.3 (C-19), 40.4 (C-20), 31.0 (C-21), 31.5 (C-22), 27.8 (C-23), 15.1 (C-24), 18.1 (C-25), 19.0 (C-26), 16.3 (C-27), 180.1 (C-28), 18.0 (C-29), 19.3 (C-30)。以上数据与文献[25]报道一致,故鉴定化合物 **19** 为 3β-hydroxy-urs-11-en-13β,28-olide。

化合物 **20** 白色固体;^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.24 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-12), 4.19 (1H, m, H-11), 3.24 (1H, dd, J = 10.8, 4.8 Hz, H-3), 1.22 (3H, s), 1.06 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.00 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.84 (3H, s), 0.81 (3H, s); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ: 40.6 (C-1), 27.5 (C-2), 78.9 (C-3), 39.1 (C-4), 55.3 (C-5), 18.6 (C-6), 33.2 (C-7), 41.9 (C-8), 56.6 (C-9), 38.2 (C-10), 67.7 (C-11), 125.5 (C-12), 149.7 (C-13), 43.4 (C-14), 26.4 (C-15), 26.3 (C-16), 32.4 (C-17), 46.7 (C-18), 46.9 (C-19), 31.2 (C-20), 34.8 (C-21), 37.1 (C-22), 28.6 (C-23), 15.7 (C-24), 17.0 (C-25), 18.2 (C-26), 26.9 (C-27), 28.2 (C-28), 33.4 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献[26]报道一致,故鉴定化合物 **20** 为 11β-hydroxy-β-amyrin。

化合物 **21** 白色固体;^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.69 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 5.18 (1H,

dd, *J* = 15.0, 8.4 Hz, H-22), 5.03 (1H, dd, *J* = 15.0, 9.0 Hz, H-23), 3.67 (1H, m, H-3), 1.20 (3H, s, H-19), 1.01 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-27), 0.84 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-26), 0.81 (3H, t, *J* = 7.8 Hz, H-29), 0.79 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-21), 0.70 (3H, s, H-18); ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 36.2 (C-1), 32.0 (C-2), 70.7 (C-3), 41.6 (C-4), 165.2 (C-5), 126.3 (C-6), 202.4 (C-7), 45.5 (C-8), 50.2 (C-9), 38.7 (C-10), 21.2 (C-11), 38.7 (C-12), 43.1 (C-13), 50.1 (C-14), 26.6 (C-15), 29.2 (C-16), 54.4 (C-17), 12.4 (C-18), 17.5 (C-19), 40.4 (C-20), 21.6 (C-21), 138.2 (C-22), 129.6 (C-23), 51.4 (C-24), 31.3 (C-25), 19.1 (C-26), 21.2 (C-27), 25.5 (C-28), 21.6 (C-29)。以上数据与文献[27]报道一致,故鉴定化合物 **21** 为 3β-羟基豆甾-5,22-二烯-7-酮。

化合物 **22** 白色固体; ^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.69 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 3.68 (1H, m, H-3), 1.20 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.85 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-29), 0.84 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-26), 0.83 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-27), 0.69 (3H, s, H-18); ^{13}C-MNR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 36.4 (C-1), 31.2 (C-2), 70.6 (C-3), 41.8 (C-4), 165.0 (C-5), 126.1 (C-6), 202.3 (C-7), 45.4 (C-8), 50.0 (C-9), 38.7 (C-10), 21.2 (C-11), 38.3 (C-12), 43.1 (C-13), 50.0 (C-14), 26.3 (C-15), 28.6 (C-16), 54.7 (C-17), 11.9 (C-18), 17.2 (C-19), 36.1 (C-20), 18.9 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.0 (C-26), 19.8 (C-27), 23.1 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献[28]报道一致,故鉴定化合物 **22** 为 7-ketositosterol。

化合物 **23** 白色固体; ^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.18 (1H, t, *J* = 3.6 Hz, H-12), 3.23 (1H, dd, *J* = 11.4, 4.8 Hz, H-3), 1.14 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, s, H-29), 0.83 (3H, s, H-24), 0.79 (3H, s, H-28); ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 38.7 (C-1), 27.4 (C-2), 79.2 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.5 (C-6), 32.6 (C-7), 39.9 (C-8), 47.4 (C-9), 37.3 (C-10), 23.4 (C-11), 121.9 (C-12), 145.3 (C-13), 41.9 (C-14), 28.6 (C-5), 26.7 (C-16), 34.1 (C-17), 47.8 (C-18), 46.9 (C-19), 31.2 (C-20), 34.9 (C-21), 37.1 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 15.7 (C-25), 16.9 (C-26), 26.2 (C-27), 28.2 (C-28), 33.5 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献[23]报道一致,故鉴定化合物 **23** 为 β-香树脂醇。

化合物 **24** 白色固体; ^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.69 (1H, dd, *J* = 5.4, 1.8 Hz, H-6), 3.88 (1H, br s, H-7), 3.61 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.88 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-28), 0.83 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-26), 0.80 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-27), 0.71 (3H, s, H-18); ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 37.4 (C-1), 31.4 (C-2), 71.4 (C-3), 42.0 (C-4), 146.2 (C-5), 123.9 (C-6), 65.4 (C-7), 38.8 (C-8), 42.3 (C-9), 37.5 (C-10), 20.2 (C-11), 39.2 (C-12), 42.2 (C-13), 49.5 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 55.8 (C-17), 11.6 (C-18), 17.6 (C-19), 35.9 (C-20), 20.7 (C-21), 33.7 (C-22), 30.1 (C-23), 36.9 (C-24), 15.4 (C-25), 32.4 (C-26), 18.7 (C-27), 18.3 (C-28)。以上数据与文献[29]报道一致,故鉴定化合物 **24** 为 (24*S*)-麦角甾-5-烯-3β,7α-二醇。

化合物 **25** 白色固体; ^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.63 (1H, dd, *J* = 5.4, 1.8 Hz, H-6), 3.88 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-7), 3.62 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, s, H-19), 0.71 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-21), 0.88 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-29), 0.85 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-26), 0.84 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-27); ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 37.0 (C-1), 31.4 (C-2), 71.4 (C-3), 42.0 (C-4), 146.2 (C-5), 123.9 (C-6), 65.4 (C-7), 37.5 (C-8), 42.3 (C-9), 37.4 (C-10), 20.7 (C-11), 39.2 (C-12), 42.1 (C-13), 49.4 (C-14), 25.9 (C-15), 28.3 (C-16), 55.7 (C-17), 11.8 (C-18), 18.3 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 24.3 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献[30]报道一致,故鉴定化合物 **25** 为 7α-hydroxysitosterol。

化合物 **26** 白色固体; ^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.32 (1H, t, *J* = 2.4 Hz, H-6), 3.87 (1H, m, H-7), 3.58 (1H, m, H-3), 1.08 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.88 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-29), 0.85 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-26), 0.84 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-27), 0.72 (3H, s, H-18); ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 37.0 (C-1), 31.6 (C-2), 71.5 (C-3), 41.7 (C-4), 143.5 (C-5), 125.5 (C-6), 73.4 (C-7), 40.9 (C-8), 48.3 (C-9), 36.4 (C-10), 21.1 (C-11), 39.6 (C-12), 42.9 (C-13), 55.4 (C-14), 26.4

(C-15), 28.6 (C-16), 56.0 (C-17), 11.8 (C-18), 19.2 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献[30]报道一致,故鉴定化合物 **26** 为 7β-hydroxysitosterol。

4 结果与讨论

为了阐明牛李的抗肿瘤物质基础,本文通过系统的化学成分研究从牛李枝条的乙醇提取物中分离、纯化和鉴定了 26 个化合物,包括 16 个三萜,2 个降三萜(化合物 **1** 和 **12**),6 个甾醇,1 个苯甲醛衍生物(化合物 **6**)和 1 个小分子胺类(化合物 **2**),大部分为三萜类成分。其中,化合物 **8**,**11**,**15** ~ **17**,**20** 和 **23** 等三萜也分布于同科的一些桑属、榕属药用植物中[31-32]。文献研究表明,榕属植物中含有大量的三萜类成分,其中一些具有明显的抗肿瘤活性[33],部分化合物的半抑制浓度(IC_{50})在 4.0 ~ 9.4 μmol·L^{-1}。因此,可以初步推断,三萜可能为牛李的抗肿瘤活性物质基础,值得进一步作深入的研究。在后续工作中,笔者将对分离得到的三萜类化合物开展抗肿瘤活性筛选研究。

[参考文献]

[1] CHEN C C, HUANG Y L, OU J C, et al. Three new prenylflavones from *Artocarpus altilis*[J]. J Nat Prod, 1993, 56(9): 1594-1597.

[2] Hakim E H, Asnizar, Yurnawilis, et al. A new prenylated flavone with cytotoxic activity from *Artocarpus lanceifolius*[J]. Fitoterapia, 2002, 73(7/8): 668-673.

[3] Femado M R, Nalinie Wickramasinghe S M D, Thabrew M I, et al. Effects of *Artocarpus heterophyllus* and *Asteracanthus longifolia* on glucose tolerance in normal human subjects and in maturity-onset diabetic patients[J]. J Ethnopharmcol, 1991, 31(3): 277-282.

[4] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1978: 780.

[5] Hakim E H, Achmad S A, Juliawaty L D, et al. Prenylated flavonoids and related compounds of the Indonesian *Artocarpus* (Moraceae)[J]. J Nat Med, 2006, 60(3): 161-184.

[6] 任刚, 彭加兵, 易文芳, 等. 近 5 年波罗蜜属植物化学成分及生物活性研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(21): 234-239.

[7] Hoi T M, Anh H V, Huong N T T, et al. *Artocarpus nigrifolius*: Cytotoxic and antibacterial constituents[J]. J Korean Soc Appl Bi, 2013, 56(6): 667-672.

[8] Akihisa T, Watanabe K, Yoneima R, et al. Biotransformation of cycloartane-type triterpenes by the fungus *Glomerella fusarioides*[J]. J Nat Prod, 2006, 69(4): 604-607.

[9] Jayasinghea U L B, Vithanab H S K, Wannigamab G P, et al. 24-Methylenecycloartenone from *Bhesa nitidissima*[J]. Fitoterapia, 2001, 72(5): 594-595.

[10] Cantillo-Ciau Z, Brito-Loeza W, Quijano L. Triterpenoids from *Tillandsia fasciculata*[J]. J Nat Prod, 2001, 64(7): 953-955.

[11] BARLA A, Husniye B, Sukran K, et al. Secondary metabolites from *Euphorbia helioscopia* and their vasodepressor activity[J]. Turk J Chem, 2006, 30(3): 325-332.

[12] XI P, QIN Y, WANG Y. Studies on the chemical consitituents in *Streptocaulon griffithii* Hook[J]. J Northwest A&F University: Nat Sci Ed, 2011, 39(8): 185-189.

[13] 王楠, 王金辉, 程杰, 等. 有柄石韦的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报 2003, 20(6): 425-427.

[14] Khan M T, Khan S B, Ather A. Tyrosinase inhibitory cycloartane type triterpenoids from the methanol extract of the whole plant of *Amberboa ramosa* Jafri and their structure-activity relationship[J]. Bioorg Med Chem, 2006, 14(4): 938-943.

[15] 郑聪聪, 苏艳芳, 陈磊, 等. 白花碎米荠的化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(19): 2657-2660.

[16] Dellagreca M, Fiorentino A, Monaco P, et al. Cycloartane triterpenes from *Juncus effusus*[J]. Phytochemistry, 1994, 35(4): 1017-1022.

[17] ZHANG H J, TAN G T, Hoang V D, et al. Natural Anti-HIV Agents. Part IV. Anti-HIV Constituents from *Vatica cinerea*[J]. J Nat Prod, 2003, 27(66): 263-268.

[18] William S J, William R B. The Fluorine atom as a cation-stabilizing auxiliary in biomimetic polyene cyclizations: total synthesis of dl-dammarenediol[J]. J Org Chem, 1999, 64: 9587-9595.

[19] LI X H, LIANG J P, LU X H, et al. Chemical constituents from *Saussurea oligantha*[J]. Chem Nat Compd, 2012, 48(2): 344-345.

[20] 赵燕燕, 崔承彬, 蔡兵, 等. 洋紫荆中化学成分的分离与鉴定[J]. 中国药物化学杂志, 2004, 14(5): 294-304.

[21] Khaliq S, Volk F, Frahm A. Phytochemical investigation of *Perovskia abrotanoides*[J]. Planta Med, 2007, 73(1): 77-83.

[22] Fotie J, Bohle D S, Leimanis M L, et al. Lupeol long-chain fatty acid esters with antimalarial activity from

Holarrhena floribunda[J]. J Nat Prod, 2006, 69(1): 62-67.

[23] 张秀艳,王晓琴,温爱平,等. 小秦艽花化学成分研究[J]. 中草药,2017,48(2):241-246.

[24] Chiang Y M, SU J K, LIU Y H, et al. New cyclopropyl-triterpenoids from the aerial roots of *Ficus microcarpa*[J]. Chem Pharm Bull, 2001, 49(5): 581-583.

[25] Abdel-Monem A R, Kandil Z A, Abdel-Naim A B, et al. A new triterpene and protective effect of *Periploca somaliensis* Browicz fruits against CCl_4-induced injury on human hepatoma cell line (Huh7)[J]. Nat Prod Res, 2015, 29(5): 423-429.

[26] Seki H, Ohyama K, Sawai S, et al. Licorice b-amyrin 11-oxidase, a cytochrome P450 with a key role in the biosynthesis of the triterpene sweetener glycyrrhizin[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2008, 105(37): 14204-14209.

[27] 许明峰,沈莲清,王奎武,等. 雷丸化学成分的研究[J]. 中草药,2011,42(2):251-254.

[28] CHEN D, SONG Y L, NIE C X, et al. Chemical constituents from *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg[J]. J Chin Pharm Sci, 2012, 21(1): 88-92.

[29] 何细新,闰素君,曾陇梅,等. 豆荚软珊瑚的次生代谢产物研究[J]. 中山大学学报,2005,44(5):113-115.

[30] YANG A M, SHANG Q, YANG L. Chemical constituents of the flower buds of *Tussilago farfara*[J]. Chem Nat Compd$^+$, 2007, 16(4): 288-293.

[31] 韩伟立. 长穗桑叶和小叶榕气生根化学成分研究[D]. 广州:暨南大学,2010.

[32] 李彦文. 小叶榕化学成分和质量标准研究[D]. 北京:北京中医药大学,2008.

[33] 王立升,刘力恒,王天文,等. 小叶榕化学成分及药理活性的研究进展[J]. 时珍国医国药,2008,19(2):390-392.

[责任编辑 顾雪竹]