

· 综述 ·

## 齐墩果烷型三萜皂苷类化学成分的研究进展

栗真真, 苏天琪, 洪彪, 朱辉, 李玉山\*

沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016

**[摘要]** 齐墩果烷型五环三萜皂苷类化合物广泛分布于植物界, 数目多且具有多种药理活性。通过查阅国内外相关文献 33 篇, 对 2000 年以后报道来源于植物界的齐墩果烷型五环三萜皂苷的自然分布、结构特征、药理活性研究成果进行总结, 共从 23 科 30 属 52 种植物中分离得到皂苷元母核分别为  $D^{12}$ -齐墩果烯型、13, 28-环氧-齐墩果烷型、 $D^{9(11),12}$ -齐墩果二烯型、 $D^{11,13(18)}$ -齐墩果二烯型和  $D^{12,15}$ -齐墩果二烯型的 218 个齐墩果烷型五环三萜皂苷类化合物, 为深入开发、利用齐墩果烷型五环三萜皂苷类化合物提供参考。

**[关键词]** 齐墩果烷型三萜皂苷; 自然分布; 结构特征; 药理活性

**[中图分类号]** R284 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2020)07-1140-11

**doi:**10.13313/j.issn.1673-4890.20190612004

## Advances in Chemical Constituents of Oleanane-type Triterpenoid Saponins

LI Zhen-zhen, SU Tian-qi, HONG Biao, ZHU Hui, LI Yu-shan\*

School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

**[Abstract]** Oleanane type pentacyclic triterpenoid saponins are widely distributed in the plant kingdom and have many pharmacological activities. The natural distribution, structural characteristics and pharmacological activities of oleanane type pentacyclic triterpenoid saponins reported from the plant kingdom since 2000 were summarized by referring to 33 domestic and foreign literatures. A total of 218 oleanane type pentacyclic triterpenoid saponins were isolated from 23 families, 30 genera and 52 species of plants and their saponin cores were  $D^{12}$ -oleanene, 13, 28-epoxy-oleanane,  $D^{9(11),12}$ -oleanane diene,  $D^{11,13(18)}$ -oleanane diene and  $D^{12,15}$ -oleanane diene respectively. This paper aims to provide a reference for the further development and utilization of oleanane type pentacyclic triterpenoid saponins.

**[Keywords]** oleanane-type pentacyclic triterpenoid saponins; natural distribution; structural characteristics; pharmacological activities

齐墩果烷型(oleanane)三萜皂苷类化合物又称 $\beta$ -香树脂烷型( $\beta$ -amyrane)五环三萜。此类化合物在植物界分布极其广泛, 在植物体内作为次生代谢产物, 以游离状态、氧苷或酯苷的结合状态存在。经过详细地文献检索, 将 2000 年以后来源于植物界的齐墩果烷型五环三萜皂苷的自然分布、结构特征、药理活性研究成果进行总结, 为开发利用这些化合物资源提供依据。共从 23 科 30 属 52 种植物中分离到齐墩果烷型五环三萜皂苷类化合物(见表 1)。共分离到 218 个齐墩果烷

型五环三萜皂苷类化合物, 皂苷元母核分别为  $D^{12}$ -齐墩果烯型、13, 28-环氧-齐墩果烷型、 $D^{9(11),12}$ -齐墩果二烯型、 $D^{11,13(18)}$ -齐墩果二烯型和  $D^{12,15}$ -齐墩果二烯型, 其中  $D^{12}$ -齐墩果烯型的化合物数量最多。齐墩果烷型五环三萜皂苷类化合物具有保肝、抗炎、抗艾滋病病毒、抗菌、降血糖等多种药理活性, 如从多种植物中得到的齐墩果酸(oleanolic acid, 1), 对肝脏具有保护作用, 其口服制剂和注射剂在临床上用于治疗乙肝和肝癌等疾病<sup>[1]</sup>(见图 1)。

\* [通信作者] 李玉山, 教授, 研究方向: 生药学; Tel: (024)23986496, E-mail: lyshan888@126.com

表 1 2000 年以来发现的齐墩果烷型五环三萜皂苷类化合物的自然分布

| 科                   | 属                        | 原植物                           | 化合物                                    |
|---------------------|--------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|
| 夹竹桃科 Apocynaceae    | 假虎刺属 <i>Carissa</i>      | 大花假虎刺 <i>C. macrocarpa</i>    | 137 ~ 138, 212                         |
| 五加科 Araliaceae      | 人参属 <i>Panax</i>         | 竹节参 <i>P. japonicus</i>       | 39 ~ 45                                |
|                     | 楤木属 <i>Aralia</i>        | 辽东楤木 <i>A. elata</i>          | 114                                    |
|                     |                          | 太白楤木 <i>A. taibaiensis</i>    | 114                                    |
| 菊科 Asteraceae       | <i>Nardophyllum</i>      | 溴化菊 <i>N. bryoides</i>        | 101, 125                               |
| 橄榄科 Burseraceae     | 乳香属 <i>Boswellia</i>     | 卡氏乳香 <i>B. carterii</i>       | 148, 215                               |
| 忍冬科 Caprifoliaceae  | 荚蒾属 <i>Viburnum</i>      | 法国冬青 <i>V. awabuki</i>        | 214                                    |
|                     |                          | <i>V. suspensum</i>           | 216                                    |
| 石竹科 Caryophyllaceae | 金铁锁属 <i>Psammosilene</i> | 金铁锁 <i>P. tunicoides</i>      | 88 ~ 92                                |
| 卫矛科 Celastraceae    | <i>Cassine</i>           | 木果决明子 <i>C. xylocarpa</i>     | 163                                    |
|                     | 南蛇藤属 <i>Celastrus</i>    | <i>C. vulcanicola</i>         | 163                                    |
|                     | <i>Siphonodon</i>        | <i>S. celastrineus</i>        | 218                                    |
| 使君子科 Combretaceae   | 风车子属 <i>Combretum</i>    | <i>C. molle</i>               | 143 ~ 147                              |
| 葫芦科 Cucurbitaceae   | 苦瓜属 <i>Momordica</i>     | 苦瓜 <i>M. charantia</i>        | 109 ~ 110                              |
|                     |                          | 木鳖 <i>M. cochinchinensis</i>  | 111                                    |
| 木通科 Lardizabalaceae | 野木瓜属 <i>Stauntonia</i>   | 石月 <i>S. obovatifoliola</i>   | 149 ~ 151                              |
| 豆科 Leguminosae      | 苜蓿属 <i>Medicago</i>      | 天蓝苜蓿 <i>M. lupulina</i>       | 46 ~ 47, 115                           |
|                     |                          | 紫苜蓿 <i>M. sativa</i>          | 46 ~ 78, 81 ~ 82, 115 ~ 122, 126 ~ 127 |
|                     |                          | 南苜蓿 <i>M. polymorpha</i>      | 79 ~ 80                                |
|                     |                          | 黄花苜蓿 <i>M. hispida</i>        | 123                                    |
|                     |                          | 褐斑苜蓿 <i>M. arabica</i>        | 81 ~ 87                                |
|                     |                          | 膜荚黄芪 <i>A. membranaceus</i>   | 134                                    |
|                     | 黄芪属 <i>Astragalus</i>    | 贺兰山黄芪 <i>A. hoangtchy</i>     | 134                                    |
|                     |                          | 淹没何欢 <i>A. inundata</i>       | 93 ~ 96, 160 ~ 161                     |
| 桑科 Moraceae         | 榕属 <i>Ficus</i>          | 榕树 <i>F. sur</i>              | 139                                    |
| 紫金牛科 Myrsinaceae    | 杜茎山属 <i>Maesa</i>        | 玛莎坦陀罗 <i>M. tenta</i>         | 30 ~ 31                                |
|                     |                          | 疏花杜茎山 <i>M. laxiflora</i>     | 32 ~ 37                                |
|                     |                          | 冷饭果 <i>M. ramentacea</i>      | 38                                     |
|                     |                          | 马萨披针形 <i>M. lanceolate</i>    | 175 ~ 190                              |
|                     |                          | 鲫鱼胆 <i>M. perlarius</i>       | 190                                    |
|                     |                          | <i>M. japonica</i>            | 191 ~ 196                              |
|                     |                          | 顶花杜茎山 <i>M. balansae</i>      | 197 ~ 202                              |
|                     |                          | 桃金娘 <i>R. tomentosa</i>       | 102 ~ 108                              |
| 珙桐科 Nyssaceae       | 珙桐属 <i>Davidia</i>       | 珙桐 <i>D. involucrata</i>      | 131 ~ 133                              |
| 报春花科 Primulaceae    | 珍珠菜属 <i>Lysimachia</i>   | 泽珍珠菜 <i>L. candida</i>        | 2 ~ 3                                  |
|                     |                          | 细梗香草 <i>L. capillipes</i>     | 2, 4, 166 ~ 174                        |
|                     |                          | 聚花过路黄 <i>L. congestiflora</i> | 5                                      |
|                     |                          | 黄连花 <i>L. davurica</i>        | 6 ~ 13, 204 ~ 209                      |
|                     |                          | 灵香草 <i>L. foenum-graecum</i>  | 14 ~ 18                                |
|                     |                          | 球尾花 <i>L. thyrsiflora</i>     | 19 ~ 20                                |
|                     |                          | 小果香草 <i>L. microcarpa</i>     | 203                                    |
|                     |                          | 珍珠菜 <i>L. candida</i>         | 210                                    |
|                     |                          | 落地梅 <i>L. paridiformis</i>    | 211                                    |
|                     |                          | 白头翁 <i>P. chinensis</i>       | 21 ~ 29                                |
| 毛茛科 Ranunculaceae   | 白头翁属 <i>Pulsatilla</i>   | 白头翁 <i>P. chinensis</i>       | 21 ~ 29                                |

续表 1

| 科                  | 属                        | 原植物                                           | 化合物                       |
|--------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------|
| 红树科 Rhizophoraceae | 红树属 <i>Rhizophora</i>    | 红海榄 <i>R. stylosa</i>                         | 112 ~ 113                 |
| 无患子科 Sapindaceae   | 文冠果属 <i>Xanthoceras</i>  | 文冠果 <i>X. sorbifolia</i>                      | 97 ~ 100, 124, 217        |
| 虎耳草科 Saxifragaceae | 丹顶草属 <i>Aceriphyllum</i> | 红叶槭 <i>A. rossii</i>                          | 152 ~ 155, 158 ~ 159, 164 |
|                    | 落新妇属 <i>Astilbe</i>      | 落新妇 <i>A. chinensis</i>                       | 162                       |
| 安息香科 Styracaceae   | 安息香属 <i>Styrax</i>       | 越南安息香 <i>S. tonkinensis</i>                   | 156 ~ 157, 165            |
| 马鞭草科 Verbenaceae   | 牡荆属 <i>Vitex</i>         | 牡荆 <i>V. negundo</i> var. <i>cannabifolia</i> | 128 ~ 130, 213            |
|                    | <i>Lantana</i>           | 兰塔纳海胆 <i>L. hispida</i>                       | 135 ~ 136                 |
| 囊萼花科 Vochysiaceae  | <i>Qualea</i>            | 小花胡瓜 <i>Q. parviflora</i>                     | 140 ~ 142                 |

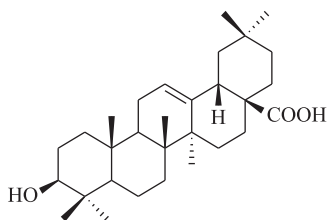


图 1 齐墩果酸的化学结构

## 1 $D^{12}$ -齐墩果烯型

### 1.1 自然分布

从报春花科 (Primulaceae) 珍珠菜属 *Lysimachia* 多种植物中分离到  $D^{12}$ -齐墩果烯型皂苷类化合物, 如从泽珍珠菜 *L. candida* 和细梗香草 *L. capillipes* 中得到单条草苷 (candidoside, **2**), 从泽珍珠菜 *L. candida* 中得到单条草苷甲 (candidoside A, **3**), 从细梗香草 *L. capillipes* 中得到细梗香草皂苷 K (capilliposide K, **4**), 从聚花过路黄 *L. congestiflora* 中得到 cyclamiretin  $D$ -3- $O$ -[Xyl-(1 $\rightarrow$ 2)-Glc-(1 $\rightarrow$ 4)-[Glc-(1 $\rightarrow$ 2)]-Ara] (**5**), 从黄连花 *L. davurica* 中得到黄连花皂苷 H ~ M (davuricoside H ~ M, **6 ~ 11**)、黄连花皂苷 O (davuricoside O, **12**) 和 helicterilic acid (**13**), 从灵香草 *L. foenum-graecum* 中得到 foenumoside A ~ E (**14 ~ 18**), 从球尾花 *L. thysiflora* 中得到 saponin A ~ B (**19 ~ 20**)<sup>[2]</sup>。从毛茛科 (Ranunculaceae) 植物白头翁 *Pulsatilla chinensis* 中得到常春藤皂苷元 3- $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\alpha$ - $L$ -吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ - $L$ -吡喃阿拉伯糖 (**21**)、常春藤皂苷元 3- $O$ - $\alpha$ - $L$ -吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ - $L$ -吡喃阿拉伯糖 (**22**)、齐墩果酸 3- $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\alpha$ - $L$ -吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ - $L$ -吡喃阿拉伯糖 (**23**)、齐墩果酸 3- $O$ - $\beta$ - $D$ -吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 3)-[ $\alpha$ - $L$ -吡喃鼠李糖基]-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ - $L$ -吡喃阿拉伯糖 (**24**)、齐墩果酸 3-

$O$ - $\alpha$ - $L$ -吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ - $L$ -吡喃阿拉伯糖 (**25**)<sup>[3]</sup>。从该植物中还得到常春藤皂苷元 28- $O$ -[吡喃葡萄糖酯基] (**26**)、3- $O$ -[吡喃阿拉伯糖基]常春藤皂苷元 28- $O$ -[吡喃葡萄糖酯基] (**27**)、3- $O$ -[吡喃阿拉伯糖基]常春藤皂苷元 28-酸 (**28**)、常春藤皂苷元 28-酸 (**29**)<sup>[4]</sup>。从紫金牛科 (Myrsinaceae) 杜茎山属 (*Maesa*) 多种植物中也得到  $D^{12}$ -齐墩果烯型皂苷, 如从玛莎坦陀罗 *M. tentra* 中得到 maetenosides A ~ B (**30 ~ 31**), 从疏花杜茎山 *M. laxiflora* 中得到 maelaxins A ~ F (**32 ~ 37**), 从冷饭果 (*M. ramentacea*) 中得到 3- $O$ -{[( $\alpha$ - $L$ -rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ - $L$ -rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)) $\beta$ - $D$ -galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)]- $\beta$ - $D$ -glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ - $D$ -glucuronopyranosyl}barringtonenol C21, 22- $O$ -diangelate (**38**)<sup>[5]</sup>。从五加科 (Araliaceae) 植物竹节参 *P. japonicus* 中得到 oleanolic acid 3- $O$ - $\beta$ - $D$ -(6'-methyl ester)-glucuronopyranosyl-28- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside (**39**)、oleanolic acid 3- $O$ -[ $\beta$ - $D$ -glucuronopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ - $D$ -glucopyranosyl]-28- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside (**40**)、oleanolic acid 3- $O$ - $\alpha$ - $L$ -arabinofuranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ - $D$ -glucuronopyranoside (**41**)、oleanolic acid 3- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucuronopyranosyl-28- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside (**42**)、oleanolic acid 3- $O$ -[ $\alpha$ - $L$ -arabinofuranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ - $D$ -glucopyranosyl]-28- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside (**43**)、oleanolic acid 28- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside (**44**)、oleanolic acid 3- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ - $D$ -(6'-methyl ester)-glucuronopyranosyl-28- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside (**45**)<sup>[6]</sup>。从豆科 (Leguminosae) 植物天蓝苜蓿 *M. lupulina* 和紫苜蓿 *M. sativa* 中得到 medicagenic acid 3- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside (**46**) 和 medicagenic acid 3, 28-di ( $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyranoside) (**47**), 从紫苜蓿 *M. sativa* 中得到 3- $O$ -[ $\beta$ - $D$ -galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ - $L$ -arabinopyranosyl]-28- $O$ - $\beta$ - $D$ -glucopyrano-

syllhederagenin(48)、23-*or*28-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-3-*O*-[ $\beta$ -*D*-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl] medicagenate (49)、28-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-3-*O*-[ $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl] medicagenate (50)、28-*O*-[ $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl]-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-medicagenate (51)、28-*O*-[ $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl]-3-*O*-[*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]-medicagenate(52)、soyasapogenol B<sub>1</sub>(53)、medicagenic acid(54)、3 $\beta$ -[*O*- $\alpha$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]-2 $\beta$ -hydroxy- $\Delta^{12}$ -oleanene-23, 28-dioic acid (55)、hederagenin (56)、bayogenin (57)、medicagenic acid 3-*O*- $\beta$ -*D*-glucuronopyranoside (58)、2- $\beta$ -hydroxy-3- $\beta$ -*O*-(glucopyranosyl)-28-*O*-[ $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside]- $\Delta^{12}$ -olean-23-oic acid(59)、3-*O*-[ $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside] hederagenin (60)、28-*O*-[ $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl] medicagenate (61)、2 $\beta$ -hydroxy-3- $\beta$ -*D*-glucuronopyranosyl-28-*O*-[ $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside]- $\Delta^{12}$ -olean-23-oic acid (62)、3-*O*-[ $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]-2 $\beta$ , 3 $\beta$ , 16 $\alpha$ -trihydroxyolean-12-ene-23, 28-dioic acid-23-*O*- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl-28-*O*-[ $\beta$ -*D*-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside] (63)、medicagenate-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucuronopyranosyl-28- $\beta$ -*D*-glucuronopyranoside (64)、medicagenate-3-*O*-[ $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]-28-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (65)、medicagenate-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-28-*O*-[ $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside] (66)、medicagenate-3-*O*-[ $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (67)、medicagenate-3-*O*-[ $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]-28-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (68)、medicagenate-3-*O*-[ $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]-28-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (69)、medicagenate-3-*O*-[ $\alpha$ -*L*-arabi-

nopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl]-28-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (70)、medicagenate-3- $\beta$ -*D*-glucuronopyranosyl-CH<sub>3</sub>-28- $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside(71)、bayogenin-3-*O*-[ $\beta$ -*D*-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]-28-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside(72)、medicagenate-3-*O*-[ $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]-28-*O*-[ $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside] (73)、zanhic acid-3-*O*-[ $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]-28-*O*-[ $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside] (74)、medicagenate-3-*O*-[ $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]-28-*O*-[ $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside] (75)、zanhic acid-3-*O*-[ $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]-28-*O*-[ $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside] (76)、medicagenate-3-*O*-[ $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl]-28-*O*-[ $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside] (77)、2 $\beta$ -hydroxy-3 $\beta$ -*O*-( $\beta$ -*D*-glucopyranosyl)- $\Delta^{12}$ -oleanene-23, 28-dioic acid(78)、从南苜蓿 *M. polymorpha* 中得到 medicago-saponin P1 3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl-caulophyllogenin-28-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (79) 和 medicago-saponin P2 3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl-caulophyllogenin-28-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (80)、从紫苜蓿 *M. sativa*、褐斑苜蓿 *M. arabica* 中得到 3-*O*-[ $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside] hederagenin (81) 和 hederagenin-3-*O*-[ $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl]-28-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (82)、从褐斑苜蓿 *M. arabica* 中得到 3-*O*-( $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside)-28-*O*-( $\beta$ -*D*-glucopyranosyl) bayogenin (83)、3-*O*-( $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl)-28-*O*-( $\beta$ -*D*-glucopyranoside) hederagenin (84)、3-*O*-( $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl) bayogenin (85)、3-*O*-( $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl) hederagenin (86)、3-*O*-[ $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl (1 $\rightarrow$

2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-28-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl 2- $\beta$ -hydroxyoleanolic acid (**87**)<sup>[7]</sup>。从石竹科 (Caryophyllaceae) 植物金铁锁 *Psammosilene tunicoides* 中得到 3-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl-gypsogin (**88**)、3-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[ $\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)]- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl-gypsogin (**89**)、3-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-(12)- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl-gypsogin-28-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)]- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-fucopyranoside (**90**)、3-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[ $\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)]- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl-gypsogin-28-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)]- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-fucopyranoside (**91**)、3-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl-gypsogin-28-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-6-O-acetylglucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)]- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-fucopyranoside (**92**)<sup>[8]</sup>。从豆科 (Leguminosae) 植物淹没何欢 *Albizia inundata* 中得到 3-O-[ $\alpha$ -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]-2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl oleanolic acid (**93**)、3-O-[ $\alpha$ -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]-2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl echinocystic acid (**94**)、3-O-[ $\alpha$ -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl oleanolic acid (**95**)、3-O-[ $\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl oleanolic acid (**96**)<sup>[9]</sup>。从无患子科 (Sapindaceae) 植物文冠果 *Xanthoceras sorbifolia* 中得到 3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-28-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl-21 $\beta$ , 22 $\alpha$ -dihydroxyl-olean-12-ene (**97**)<sup>[10]</sup>、3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-[angeloyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl-28-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl-21 $\beta$ , 22 $\alpha$ -dihydroxyl-olean-12 (**98**)<sup>[11]</sup>、3-O-[ $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-methyl glucuronic acid-21-O-(3, 4-diangeloyl)- $\alpha$ -L-rhamnose-3 $\beta$ , 16 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22 $\alpha$ , 28 $\beta$ -pentahydroxyl-22-acetoxy-olean-12-ene (**99**)、3-O-[ $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-arabinofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-methyl glucuronic acid-21, 22-O-diangeloyl-3 $\beta$ , 15 $\alpha$ , 16 $\alpha$ , 21 $\beta$ , 22 $\alpha$ , 28 $\beta$ -hexahydroxyl-olean-12-ene (**100**)<sup>[12]</sup>。从菊科 (Aster-

aceae) 植物溴化菊 *Nardophyllum bryoides* 中得到 olean-12-ene-3 $\beta$ , 28-diol (**101**)<sup>[13]</sup>。从桃金娘科 (Myrtaceae) 植物桃金娘 *Rhodomyrtus tomentosa* 中得到 23-O-顺式-对-香豆酰基-2 $\alpha$ , 3 $\beta$ -二羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸 (**102**)、23-O-反式-对-香豆酰基-2 $\alpha$ , 3 $\beta$ -二羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸 (**103**)、3 $\beta$ -O-反式-阿魏酰基-2 $\alpha$ , 23-二羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸 (**104**)、3 $\beta$ -O-反式-对-香豆酰基-2 $\alpha$ , 23-二羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸 (**105**)、3 $\beta$ -O-顺式-对-香豆酰基-2 $\alpha$ , 23-二羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸 (**106**)、山楂酸 (**107**)、阿江榄仁酸 (**108**)<sup>[14]</sup>。从葫芦科 (Cucurbitaceae) 植物苦瓜 *Momordica charantia* 中得到 goyasaponins I ~ II (**109** ~ **110**)，从木鳖 *M. cochinchinensis* 中得到 momordica saponin I (**111**)<sup>[15]</sup>。从红树科 (Rhizophoraceae) 植物红海榄 *Rhizophora stylosa* 中得到 3 $\beta$ -O-(E)-coumaroyl-15 $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -amyrin (**112**) 和 15 $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -amyrin (**113**)<sup>[16]</sup>。化合物 **2** ~ **113** 的化学结构见图 2。

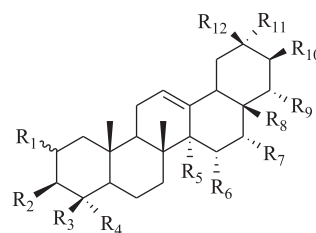


图2 化合物 **2** ~ **113** 的化学结构

从五加科 (Araliaceae) 植物辽东槲木 *Aralia elata* 和太白槲木 *A. taibaiensis* 等中得到槲木皂苷 A (araloside A, **114**)<sup>[17]</sup>。从豆科 (Leguminosae) 植物天蓝苜蓿 *M. lupulina* 和紫苜蓿 *M. sativa* 中得到 soyasaponin I (**115**)，从紫苜蓿 *M. sativa* 中得到 soyasapogenol A ~ B (**116** ~ **117**)、azukisaponin II (**118**)、azukisaponin V (**119**)、soyasaponin VI (**120**)、syasapogenol B-3- $\beta$ -O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranoside (**121**)、syasapogenol A-3- $\beta$ -O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-galactopyranosyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-21-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (**122**)，从黄花苜蓿 *M. hispida* 中得到 soyasapogenol D (**123**)<sup>[7]</sup>。从无患子科 (Sapindaceae) 的文冠果 *Xanthoceras sorbifolia* 中得到 3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-28-O-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl-21 $\beta$ , 22 $\alpha$ -dihydroxyl-olean-12-ene (**124**)<sup>[11]</sup>。从菊科 (Asteraceae) 植物溴化菊 *Nardophyllum bryoides*

中得到 olean-12-ene- $3\beta$ , 16 $\beta$ -diol (**125**)<sup>[13]</sup>。化合物 **114** ~ **125** 的化学结构见图 3。

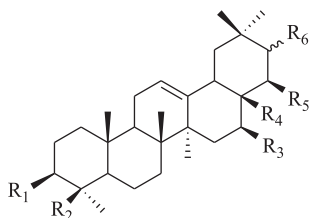


图3 化合物 **114** ~ **125** 的化学结构

从豆科 (Leguminosae) 植物紫苜蓿 *M. sativa* 中得到 soyasapogenol E (**126**) 和 dehydrosayasaponin I (**127**)<sup>[7]</sup>。化合物 **126** ~ **127** 的化学结构见图 4。

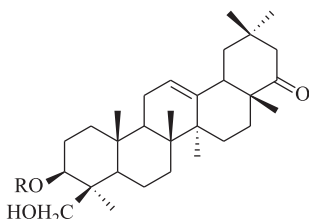


图4 化合物 **126** ~ **127** 的化学结构

从马鞭草科 (Verbenaceae) 植物牡荆 *Vitex negundo* var. *cannabifolia* 中得到 cannabifolins F (**128**)、3-epi-maslinic acid (**129**)、 $2\alpha$ ,  $3\alpha$ , 24-trihydroxy-olean-12-en-28-oic acid (**130**)<sup>[18]</sup>。化合物 **128** ~ **130** 的化学结构见图 5。

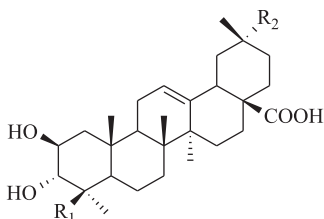


图5 化合物 **128** ~ **130** 的化学结构

从珙桐科 (Nyssaceae) 植物珙桐 *Davidia involucrata* 中得到  $2\alpha$ ,  $3\beta$ -二羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (马斯里酸, **131**)、 $2\alpha$ ,  $3\beta$ , 23-三羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (**132**)、3-*O*-反式对-香豆酰马斯里酸 (**133**)<sup>[19]</sup>。从豆科 (Leguminosae) 植物膜荚黄芪 *Astragalus membranaceus*、贺兰山黄芪 *A. hoangthchy* 中得到 syasapogenol B (**134**)<sup>[20]</sup>。从马鞭草科 (Verbenaceae) 植物兰塔纳海胆 *Lantana hispida* 中得到 3-acetoxy-22-(2'-methyl-2Z-

butenyloxy)-12-oleanen-28-oic acid (**135**) 和 3-hydroxy-22-(2'-methyl-2Z-butenyloxy)-12-oleanen-28-oic acid (**136**)<sup>[21]</sup>。从夹竹桃科 (Apocynaceae) 植物大花假虎刺 *Carissa macrocarp* 中得到  $\beta$ -amyrin (**137**) 和 methyl oleanolate (**138**)<sup>[22]</sup>。从桑科 (Moraceae) 植物榕树 *Ficus sur* 中得到 3-acetoxy- $\beta$ -amyrin (**139**)<sup>[23]</sup>。从囊萼花科 (Vochysiaceae) 植物小花胡瓜 *Qualea Parviflora* 中得到 bellericagenin B (**140**)、arjunglucoside I (**141**) 和 bellericaside B (**142**)<sup>[24]</sup>。化合物 **131** ~ **142** 的化学结构见图 6。

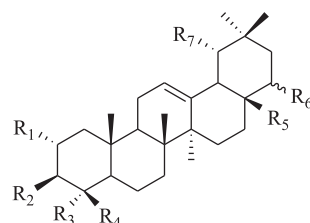


图6 化合物 **131** ~ **142** 的化学结构

从使君子科 (Combretaceae) 植物 *Combretum molle* 中得到  $\beta$ -D-glucopyranosyl  $2\alpha$ ,  $3\beta$ , 6 $\beta$ -trihydroxy-23-galloylolean-12-en-28-oate (**143**)、combregenin (**144**)、arjungenin (**145**)、arjunglucoside I (**146**) 和 combreglucoside (**147**)<sup>[25]</sup>。从橄榄科 (Burseraceae) 植物卡氏乳香 *Boswellia carterii* 中得到  $\alpha$ -乳香酸 (**148**)<sup>[26]</sup>。从木通科 (Lardizabalaceae) 植物石月 *Stauntonia obovatifoliola* 中得到 3-*O*-acetyloleanolic acid (**149**)、mesenbryanthenoidgenic acid (**150**)、 $3\beta$ , 23-dihydroxyolean-12-en-28-oic acid (**151**)<sup>[27]</sup>。从虎耳草科 (Saxifragaceae) 植物红叶槭 *Aceriphyllum rossii* 中得到  $3\alpha$ -hydroxyolean-12-en-27-oic acid (**152**)、 $\beta$ -peltoboykinolic acid (**153**)、aceriphylllic acid A (**154**)、 $3\alpha$ , 23-diacetoxyolean-12-en-27-oic acid (**155**)<sup>[28]</sup>。化合物 **143** ~ **155** 的化学结构见图 7。

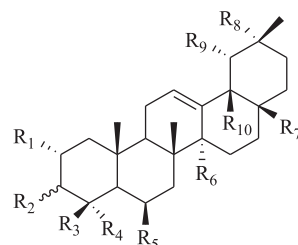


图7 化合物 **143** ~ **155** 的化学结构

从安息香科 (Styracaceae) 植物越南安息香 *styrax tonkinensis* 中得到 19 $\alpha$ -hydroxy-3-oxo-olean-12-en-28-

oic acid (**156**)、6 $\beta$ -hydroxy-3-oxo-olean-12-en-28-oic acid (**157**)<sup>[26]</sup>。从虎耳草科(Saxifragaceae)植物红叶槭 *Aceriphyllum rossii* 中得到 3-oxoolean-12-en-27-oic acid (**158**)、23-hydroxy-3-oxoolean-12-en-27-oic acid (**159**)<sup>[28]</sup>。化合物 **156** ~ **159** 的化学结构见图 8。

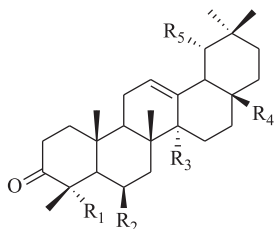


图 8 化合物 **156** ~ **159** 的化学结构

从豆科(Leguminosae)植物淹没何欢 *Albizia inundata* 中得到 3-*O*-[ $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)]-2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -glucopyranosyl acacic acid lactone (**160**) 和 3-*O*-[ $\beta$ -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)]-2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl acacic acid lactone (**161**)<sup>[9]</sup>。从虎耳草科(Saxifragaceae)植物落新妇 *Astilbe chinensis* 中得到 3 $\beta$ -hydroxy-12-oleanen-27-oic acid (ATA, **162**)<sup>[29]</sup>。从卫矛科(Celastraceae)植物木果决明子 *Cassine xylocarpa* 和 *Celastrus vulcanicola* 中得到 xyloketal (**163**)<sup>[30]</sup>。从虎耳草科(Saxifragaceae)

植物红叶槭 *Aceriphyllum rossii* 中得到 3 $\alpha$ , 23-isopropylidenedioxyolean-12-en-27-oic acid (**164**)<sup>[28]</sup>。从安息香科(Styracaceae)植物越南安息香 *Styrax tonkinensis* 中得到 3 $\beta$ , 6 $\beta$ -dihydroxy-11-oxo-olean-12-en-28-oic acid (**165**)<sup>[26]</sup>。化合物 **160** ~ **165** 的化学结构见图 9。

## 1.2 药理活性

**1.2.1 抗肿瘤活性** foenumoside A ~ D (**14** ~ **17**) 具有较强的细胞毒活性<sup>[1]</sup>。化合物 **93** ~ **96** 对 B16F10 细胞抑制活性的半数抑制浓度(IC<sub>50</sub>)值分别为 4.7、5.1、6.9、6.3  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，对 JMAR 细胞的抑制活性 IC<sub>50</sub>值分别为 8.7、2.8、10.1、11.5  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，对 MDA1986 细胞抑制活性的 IC<sub>50</sub>值分别为 7.3、1.8、9.0、8.2  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，对 SKMEL28 细胞抑制活性的 IC<sub>50</sub>值分别为 12.4、9.2、8.6、8.1  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[9]</sup>。bcl-2 和 bax 在细胞凋亡方面发挥着重要的作用，应用不同浓度的槲木皂苷 A (araloside A, **114**) (1、3、10、30、100  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 作用于肾癌细胞 GRC-1 和 786-O 后，细胞中 bcl-2 蛋白表达明显减弱，而 bax 蛋白表达明显增强，并且存在明显的量-效关系。表明槲木皂苷 A 在治疗肾癌方面存在潜力<sup>[17]</sup>。通过用白血病细胞 HL-60 进行测试，发现从安息香中分离的化合物 **157**、**158** 在不同浓度下都具有细胞生长抑制作用，IC<sub>50</sub>分别是 41.0、14.2  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[26]</sup>。

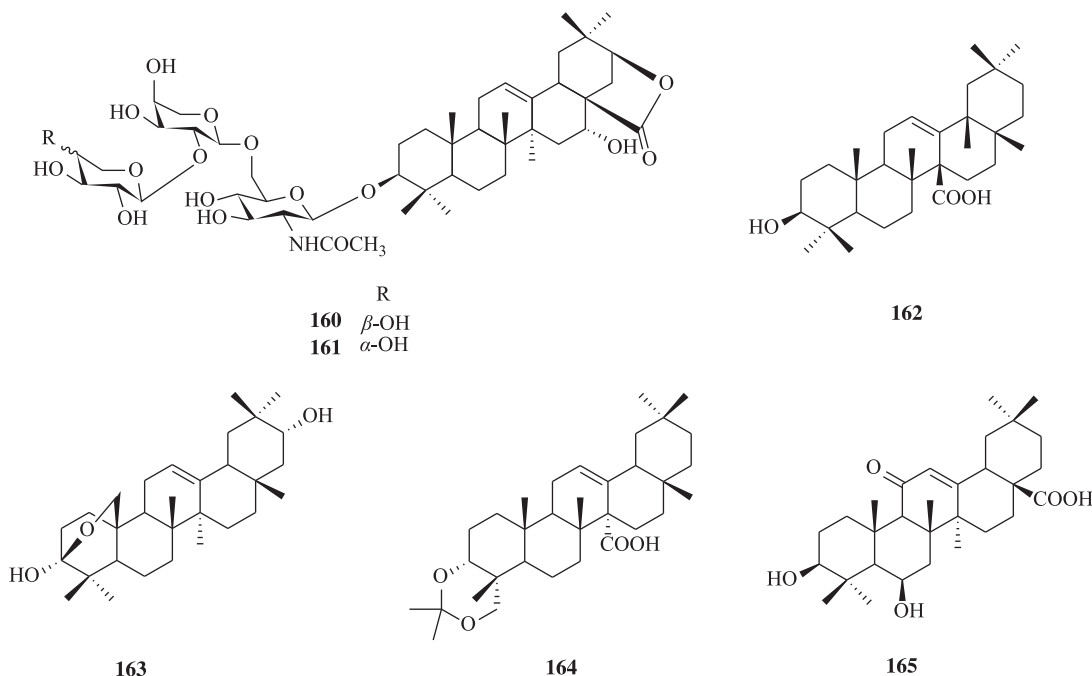


图 9 化合物 **160** ~ **165** 的化学结构

**1.2.2 降血糖活性** momordica saponin I (**110**)可抑制葡萄糖从胃向小肠运输,即抑制小肠刷状缘葡萄糖转运系统来抑制葡萄糖吸收,从而可以达到降低餐后血糖的作用<sup>[15]</sup>。

**1.2.3 抗炎活性** 采用 Griess 试验方法测定化合物 **129**~**130** 对 lps 诱导 RAW264.7 巨噬细胞产生 NO 具有抑制活性, IC<sub>50</sub> 值分别为 27.7、40.5  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[18]</sup>。Ponou 等<sup>[25]</sup>用卡拉胶诱导足肿胀的大鼠,以 10  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  剂量测定化合物 **143**~**147** 的生物活性并设吡罗昔酮为阳性对照组。研究表明,化合物 **143**~**147** 在卡拉胶注射后 6 h 内均有抗炎活性。与阳性对照相比,化合物 **143**~**147** 在卡拉胶注射后 1 h 的活性最大,它们的最大抑制活性分别为 57.55%、59.71%、65.47%、45.32%、48.92%。Foenumoside E (**18**) 能降低小鼠腹腔淋巴细胞产生白三烯 B<sub>4</sub> (LTB<sub>4</sub>) 的水平<sup>[2]</sup>。

**1.2.4 抗菌活性** 化合物 **135**~**136** 对结核分枝杆菌 H37Rv 的 MIC 均为 50  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ <sup>[21]</sup>。 $\beta$ -amyrin (**137**) 对 *S. aureus* (ATCC 25923)、*S. aureus* (ATCC 43300)、*E. faecium* (ATCC 19434)、*S. saprophyticus* (ATCC 35552)、*E. coli* (ATCC 25922)、*K. pneumonia* (ATCC 700603) 和 *P. aeruginosa* (ATCC 35032) 的 MIC 分别是 0.25、0.25、0.25、0.25、0.12、0.5、1.0  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。methyl oleanolate (**138**) 对 *S. aureus* (ATCC 25923)、*S. aureus* (ATCC 43300)、*E. faecium* (ATCC 19434)、*S. saprophyticus* (ATCC 35552)、*E. coli* (ATCC 25922)、*K. pneumonia* (ATCC 700603) 和 *P. aeruginosa* (ATCC 35032) 的 MIC 分别是 0.25、0.25、0.25、0.25、0.25、0.5、1.0  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ <sup>[22]</sup>。

**1.2.5 抗 HIV** 化合物 **149**~**151** 抑制 HIV-1 蛋白的 IC<sub>50</sub> 分别是 38.0、28.0、36.0  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ <sup>[27]</sup>。

**1.2.6 抗凝血活性** 采用计算化学-生物膜色谱联用技术,对已报道的一类 3,4-二氢-1(1H)-异喹啉酮类 Gp II b/IIIa 受体抑制剂进行了药效团分析,在此基础上对榧木皂苷 A (araloside A, **114**) 的三维结构与性质进行了虚拟筛选,结果与模拟的匹配性达到 6.262,活性预测值达到 111.609  $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,说明榧木皂苷 A (**114**) 具有抗凝血活性<sup>[17]</sup>。

**1.2.7 抗补体活性** 化合物 **152**、**155** 对补体系统的经典通路有抑制作用, IC<sub>50</sub> 值分别为 98.5、180.7  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。化合物 **158** 抑制补体系统经典通路活性与 tiliroside (IC<sub>50</sub> = 70.7  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 相当,其

IC<sub>50</sub> 值为 71.4  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[28]</sup>。

**1.2.8 抗衰老活性** 榧木皂苷 A (araloside A, **114**) 能够明显降低老龄小鼠体内脂质过氧化物 (LPO) 和脂褐质 (LPF) 水平,显著提高超氧化物歧化酶 (SOD) 和谷胱甘肽过氧化物酶 (GSH-Px) 酶活性,具有明显的抗氧化能力,表明龙牙榧木皂苷通过提高机体内源性 SOD、GSH-Px 等抗氧化酶活性,加快体内自由基的清除,这可能是龙牙榧木皂苷延缓衰老的重要生化机制之一<sup>[31]</sup>。

**1.2.9 酶抑制活性** Foenumoside E (**18**) 可抑制环氧合酶-1 (COX-1) 和 12-脂氧合酶 (12-LOX) 的活性<sup>[2]</sup>。

**1.2.10 抗溃疡的作用** 榧木皂苷 A (araloside A, **114**) 对黏膜溃疡呈显著抑制作用,采用灌胃给药,能明显抑制盐酸-乙醇性大鼠胃损伤、阿司匹林诱导的大鼠幽门结扎性胃溃疡以及大鼠水浸应激性胃溃疡的形成,抑制率为 50%~80%,其治疗效果和阳性对照药物甲氧咪唑相当<sup>[17]</sup>。

**1.2.11 抑制肾素活性** 榧木皂苷 A (araloside A, **114**) 能够抑制肾素活性,其 IC<sub>50</sub> 为 77.4  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[17]</sup>。

## 2 13, 28-环氧-齐墩果烷型

### 2.1 自然分布

从报春花科 (Primulaceae) 植物细梗香草 *Lysimachia capillipes* 中得到细梗香草皂苷 E~I (capillipes E~I, **166**~**170**)<sup>[2]</sup>。化合物 **166**~**170** 的化学结构见图 10。

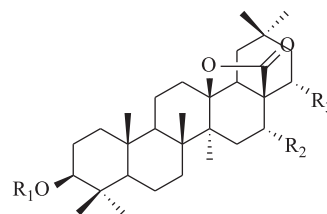


图 10 化合物 **166**~**170** 的化学结构

从报春花科 (Primulaceae) 植物细梗香草 *Lysimachia capillipes* 中得到细梗香草皂苷 A~D (capillipes A~D, **171**~**174**)<sup>[2]</sup>。从紫金牛科 (Myrsinaceae) 杜茎山属 *Maesa* 多种植物得到 13, 28-环氧-齐墩果烷型皂苷类化合物,如植物马萨披针形 *Maesa lanceolata* 中得到 3 $\beta$ -O- [  $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2) ] -  $\beta$ -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3) ] - [  $\beta$ -D-galactopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2) ] -  $\beta$ -D-glucuronopyranosides  $\alpha$ -diol (**175**)、22 $\alpha$ -angeloyloxy-16 $\alpha$ -butanoyloxy-13 $\beta$ , 28-oxydoolean-21 $\beta$ , 28 $\alpha$ -

diol (176)、 $16\alpha$ ,  $22\alpha$ -diangeloyloxy- $13\beta$ , 28-oxydoolean- $21\beta$ , - $28\alpha$ -diol (177)、 $22\alpha$ -angeloyloxy- $13\beta$ , 28-oxydo- $16\alpha$ -(2-methyl-butanoyloxy)-olean- $21\beta$ ,  $28\alpha$ -diol (178)、 $21\beta$ -acetoxy- $22\alpha$ -angeloyloxy- $13\beta$ , 28-oxydo- $16\alpha$ -propanoyloxyolean- $28\alpha$ -ol (179)、 $21\beta$ -acetoxy- $22\alpha$ -angeloyloxy- $16\alpha$ -butanoyloxy- $13\beta$ , 28-oxydoolean- $28\alpha$ -ol (180)、maesasaponin I ~ III (181 ~ 183)、maesasaponins  $IV_2$  (184)、maesasaponins  $IV_3$  (185)、maesasaponins  $V_2$  (186)、maesasaponins  $V_3$  (187)、maesasaponins  $VII_1$  (188)、maesasaponins  $VI_3$  (189), 从马萨披针形 *M. lanceolata* 和鲫鱼胆 *Maesa perliarius* 中得到 maesasaponin  $VI_2$  (190), 从 *Maesa japonica* 中得到 3-O- $[\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)] $[\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)] $\beta$ -D-glucuronopyranosides of  $22\alpha$ -[(Z)-2-hexenoyloxy]- $13\beta$ , 28-oxido-olean- $16\alpha$ ,  $28\alpha$ -diol (191)、 $22\alpha$ -[2'-methylbutanoyl]- $13\beta$ , 28-oxido-olean- $16\alpha$ ,  $28\alpha$ -diol (192)、 $22\alpha$ -angeloyloxy- $13\alpha$ , 28-oxido-olean- $16\alpha$ ,  $28\alpha$ -diol (193)、 $21\beta$ ,  $22\alpha$ -diangeloyloxy- $13\beta$ , 28-oxido-olean- $16\alpha$ ,  $28\alpha$ -diol (194)、 $21\beta$ -angeloyloxy,  $22\alpha$ -(2'-methylbutanoyl)- $13\beta$ , 28-oxido-olean- $16\alpha$ ,  $28\alpha$ -diol (195)、 $21\beta$ -angeloyloxy,  $22\alpha$ -[(Z)-2'-hexenoyl]- $13\beta$ , 28-oxido-olean- $16\alpha$ ,  $28\alpha$ -diol (196), 从顶花杜茎山 *Maesa balansae* 中得到化合物 maesabalides I ~ VI (197 ~ 202)<sup>[5]</sup>。从报春花科 (Primulaceae) 植物小果香草 *Lysimachia microcarpa* 中得到化合物 cyclamiretin A-3-O- $[\text{Xyl}-(1\rightarrow2)-\text{Glc}-(1\rightarrow2)-[\text{Glc}-(1\rightarrow4)]-\text{Ara}]$  (203), 从黄连花 *Lysimachia davurica* 中得到黄连花皂苷 C ~ E (davuricoside C ~ E, 204 ~ 206)、deglyucocyclamin I (207)、primulanin A (208)、primulanin (209), 从珍珠菜 *Lysimachia candida* 中得到 lysikokianoside (210), 从落地梅 (重楼排草, *Lysimachia paridiformis*) 中得到重楼排草皂苷 (paridiformoside, 211)<sup>[2]</sup>。化合物 171 ~ 211 的化学结构见图 11。

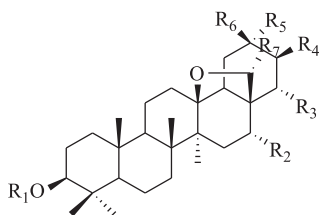


图 11 化合物 171 ~ 211 的化学结构

从夹竹桃科 (Apocynaceae) 植物大花假虎刺 *Carissa macrocarpa* 中得到  $3\beta$ -hydroxyolean-11-en-28,  $13\beta$ -olide (212)<sup>[22]</sup>。从马鞭草科 (Verbenaceae) 植物牡荆 *Vitex negundo* var. *cannabifolia* 中得到 cannabifolin E (213)<sup>[18]</sup>。从忍冬科 (Caprifoliaceae) 植物法国冬青 *Viburnum awabuki* 中得到 13, 18-ep-oxy-11-oleanene-3-one (214)<sup>[32]</sup>。化合物 212 ~ 214 的化学结构见图 12。

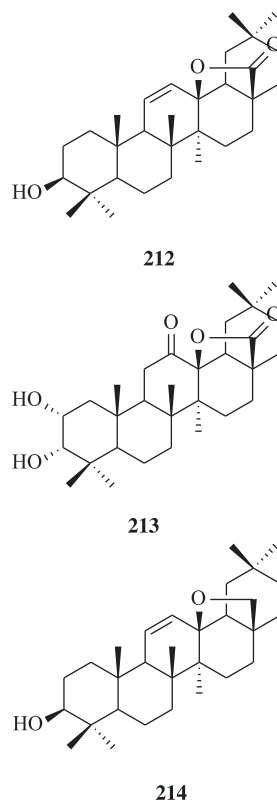


图 12 化合物 212 ~ 214 的化学结构

## 2.2 药理活性

**2.2.1 细胞毒性** capilliposide B (172) 和 capilliposide D (174) 对卵巢癌肿瘤株 A-278 的  $IC_{50}$  分别为 0.1、0.2  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ <sup>[2]</sup>。

**2.2.2 溶血作用** 狭叶密花树 *Maesa lanceolata* 的 maesasaponins 混合物有很强的溶血作用, 其  $HC_{50}$  (50% 红血球被溶解时的质量浓度) 为  $1.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 而从中纯化得到的单体皂苷 maesasaponin  $IV_3$  (185)、maesasaponin  $V_3$  (187) 和 maesasaponin  $VI_2$  (190) 的溶血作用更强,  $HC_{50}$  值分别为 0.7、0.7、0.8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[5]</sup>。

**2.2.3 灭螺作用** 以血吸虫的宿主 *Biomphalaria glabrata* 为毒杀对象进行试验, 结果表明 maesasaponins 混合物具有极强的毒杀活性, 其半数致死量  $LC_{50}$  为  $1.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 而从中分离的单体 maesasaponin  $VI_2$

(190)的毒性更强,在 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时即可杀灭实验中所有的螺, $\text{LC}_{50}$ 达 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [5]。lysikokianoside(210)有灭螺活性,对蜗牛的致死浓度为百万分之二[2]。

**2.2.4 酶抑制活性** lysikokianoside(210)对白血病 HL-60 细胞中由佛波酯(PMA)诱导的磷脂酶 D 的 $\text{IC}_{50}$ 值为 $3 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,对 fMLP 刺激的磷脂酶 D 的 $\text{IC}_{50}$ 值为 $8 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [2]。

### 3 $D^{9(11),12}$ -齐墩果二烯型

从橄榄科(Burseraceae)植物卡氏乳香 *Boswellia carterii* 中得到 9, 11-去氢- $\alpha$ -乳香酸(215)[26]。化合物 215 的化学结构见图 13。

### 4 $D^{11,13(18)}$ -齐墩果二烯型

从忍冬科(Caprifoliaceae)植物 *Viburnum suspensum*

中得到 3-oxo-11, 13(18)-oleanadien-28-oic acid(216)[32]。化合物 216 的化学结构见图 13。

### 5 $D^{12,15}$ -齐墩果二烯型

从无患子科(Sapindaceae)植物文冠果 *Xanthoceras sorbifolia* 中得到 3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranosyl-28-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2) [ $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)]  $\beta$ -D-glucopyranosyl-21 $\beta$ , 22 $\alpha$ -dihydroxyl-olean-12, 15-diene(217)[10]。化合物 217 的化学结构见图 13。

### 6 其他

从卫矛科(Celastraceae)植物 *Siphonodon celastrineus* 中得到 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 11 $\alpha$ , 13 $\beta$ -tetrahydroxyoleanan-12-one(218)[33]。化合物 218 的化学结构见图 13。

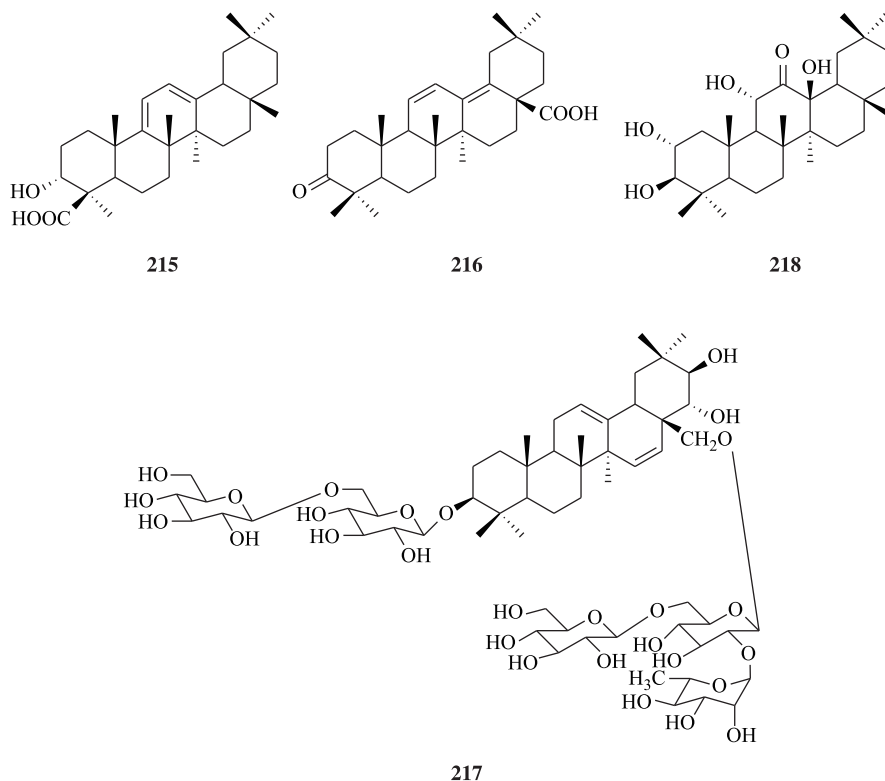


图 13 化合物 215~218 的化学结构

### 参考文献

- [1] SALVADOR J A R, LEAL A S, VALDEIRA A S, et al. Oleanane-, ursane-, and quinone methide friedelane-type triterpenoid derivatives: Recent advances in cancer treatment[J]. Eur J Med Chem, 2017, 142: 95-130.
- [2] 黄新安, 杨仁洲. 珍珠菜属植物三萜类化合物研究进展[J]. 热带亚热带植物学报, 2007, 15(2): 175-182.
- [3] 刘亚丽. 白头翁皂苷主要活性成分的药代动力学研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2014.
- [4] 许慧君. 白头翁质量评价与五环三萜皂苷类成分的药物代谢动力学研究[D]. 石家庄: 河北医科大学, 2012.
- [5] 汪斌, 崔承彬, 蔡兵, 等. 杜茎山属植物三萜皂苷的研究进展[J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(5): 307-312.
- [6] 张晓霞. 两种人参属药用植物的化学成分及生物活性

- 的研究[D]. 昆明:云南中医学院,2013.
- [7] 何春年,高微微,佟建明. 苜蓿属植物的皂苷类化学成分[J]. 中国农学通报,2005,21(3):107-111.
- [8] 钟惠民,倪伟,华燕,等. 金铁锁的新三萜皂苷[J]. 云南植物研究,2002,24(6):781-786.
- [9] ZHANG H P, SAMADI A K, RAO K V R, et al. Cytotoxic oleanane-type saponins from *Albizia inundata* [J]. J Nat Prod, 2011, 74:477-482.
- [10] LI Y Y, XIANG Z, CUI H, et al. Two new oleanane-type saponins from the husks of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge [J]. Nat Prod Res, 2013, 27(3):208-214.
- [11] CUI H, XIAO H, RAN X K, et al. Two new oleanane-type pentacyclic triterpenoid saponins from the husks of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge [J]. J Asian Nat Prod Res, 2012, 14(3):216-223.
- [12] GUO Y, DOU D Q, KANG T G, et al. Structure elucidation and complete NMR spectral assignments of two new oleanane-type pentacyclic triterpenoid saponins from the husks of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge [J]. Magn Reson Chem, 2009, 47:982-988.
- [13] SANCHEZ M, MAZZUCA M, VELOSO M J. Cytotoxic terpenoids from *Nardophyllum bryoides* [J]. Phytochemistry, 2010, 71:1395-1399.
- [14] 熊娟,黄亚,唐宇,等. 岗捻根五环三萜类化学成分的研究[J]. 有机化学,2013,33:1304-1308.
- [15] 范戎,许敏,马晚霞,等. 苦瓜属植物的化学成分与药理活性研究进展[J]. 云南中医学院学报,2014,37(6):93-100.
- [16] LI D L, LI X M, WANG B G. Pentacyclic triterpenoids from the mangrove plant *Rhizophora stylosa* [J]. Nat Prod Res, 2008, 22(9):808-813.
- [17] 翟秉涛,郭东艳. 槲木皂苷A的研究进展[J]. 中南药学,2016,14(9):967-971.
- [18] LI M M, SU X Q, SUN J, et al. Anti-inflammatory Ursane- and Oleanane-Type Triterpenoids from *Vitex negundo* var. *cannabifolia* [J]. J Nat Prod, 2014, 77:2248-2254.
- [19] 谭庆伟. 珙桐中三萜类化学成分的分离和鉴别[D]. 福州:福建农林大学,2011.
- [20] 赵明,段金成,黄文哲,等. 黄芪属植物三萜类化学成分[J]. 国外医药·植物药分册,2002,17(6):235-240.
- [21] ADELINA J A, MARIANA M, JAVIER T, et al. Antimycobacterial triterpenoids from *Lantana hispida* (Verbenaceae) [J]. J Ethnopharmacology, 2007, 111(2):202-205.
- [22] MOODLEY R, CHENIA H, JONNALAGADDA S B, et al. Antibacterial and anti-adhesion activity of the pentacyclic triterpenoids isolated from the leaves and edible fruits of *Carissa macrocarpa* [J]. J Med Plant Res, 2001, 5(19):4851-4858.
- [23] FELEKE S, BREHANE A. Triterpene compounds from the latex of *Ficus sur* I [J]. Bull Chem Soc Ethiop, 2005, 19(2):307-310.
- [24] NASSER A L M, MAZZOLIN L P, HIRUMA-LIMA C A, et al. Preparative droplet counter-current chromatography for the separation of the new nor-seco-triterpene and pentacyclic triterpenoids from *Qualea parviflora* [J]. Chromatographia, 2006, 64:695-699.
- [25] PONOU B K, BARBONI L, TEPPONNO R B, et al. Polyhydroxyoleanane-type triterpenoids from *Combretum molle* and their anti-inflammatory activity [J]. Phytochem Lett, 2008, 1:183-187.
- [26] 王峰. 安息香和乳香化学成分及抗肿瘤活性研究[D]. 沈阳:沈阳药科大学,2007.
- [27] ASENCIO B K C M. Anti-HIV activity of natural triterpenoids and hemisynthetic derivatives 2004-2009 [J]. Phytochem Rev, 2010, 10:545-564.
- [28] MIN B S, LEE I, CHANG M J, et al. Anticomplementary activity of triterpenoids from the whole plant of *Aceriphyllum rossii* against the classical pathway [J]. Planta Med, 2008, 74:726-729.
- [29] SUN H X, ZHENG Q F, TU J. Induction of apoptosis in HeLa cells by 3beta-hydroxy-12-oleanen-27-oic acid from the rhizomes of *Astilbe chinensis* [J]. Bioorg Med Chem, 2006, 14:1189-1198.
- [30] NUÑEZ M J, ARDILES A E, MARTÍNEZ M L, et al. Triterpenoids from *Cassine xylocarpa* and *Celastrus vulcanicola* (Celastraceae) [J]. Phytochem Lett, 2013, 6:148-151.
- [31] 曲正义,刘宏群,郑培和,等. 齐墩果酸型皂苷药理活性研究[J]. 中成药,2012,34(6):1143-1147.
- [32] 朱向东,徐波. 荚蒾属植物化学成分及生物活性研究进展[J]. 天然产物研究与开发,2008,20(5):939-943.
- [33] KAWETRIPOB W, MAHIDOL C, THONGNIST S, et al. Polyoxygenated ursane and oleanane triterpenes from *Siphonodon celastrineus* [J]. Phytochemistry, 2016, 129:58-67.

(收稿日期:2019-06-12 编辑:王笑辉)