

紫苏叶化学成分研究

霍立娜, 王 威*, 刘 洋, 刘小红, 张 丽, 程 坤, 刘 坤, 高 华

青岛大学药学院, 山东 青岛 266021

摘 要: 目的 研究紫苏 *Perilla frutescens* 干燥叶的化学成分。方法 采用大孔吸附树脂柱色谱、硅胶柱色谱、ODS 柱色谱和制备 HPLC 等技术方法进行化学成分分离, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从紫苏叶水提取物正丁醇分离部位中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为 (+)-isololiolide (1)、dehydrovomifoliol (2)、(-)-loliolide (3)、野黄芩苷 (4)、对羟基苯甲醛 (5)、对羟基苯乙酮 (6)、3-吲哚甲醛 (7)、反式对羟基桂皮酸 (8)、芹菜素 (9)、木犀草素 (10)、秦皮乙素 (11)、咖啡酸 (12)、迷迭香酸 (13)、迷迭香酸甲酯 (14)、sericoside (15)、咖啡酸乙烯酯 (16)、黄芩素-7-甲醚 (17)。结论 化合物 1~2、6~8 和 15 为首次从紫苏属植物中分离得到。

关键词: 唇形科; 紫苏; 秦皮乙素; 迷迭香酸; 野黄芩苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)01-0026-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.01.005

Chemical constituents from leaves of *Perilla frutescens*

HUO Li-na, WANG Wei, LIU Yang, LIU Xiao-hong, ZHANG Li, CHENG Kun, LIU Kun, GAO Hua

School of Pharmacy, Qingdao University, Qingdao 266021, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the aqueous extract of leaves of *Perilla frutescens*. **Methods** The compounds were isolated and purified by chromatography on macroporous resin, silica gel, ODS, and preparative HPLC. Their structures were elucidated on the basis of chemical and spectroscopic methods, including MS, 1D and 2D NMR spectral techniques. **Results** Seventeen compounds were isolated from the aqueous extract of leaves of *P. frutescens*, and were identified as (+)-isololiolide (1), dehydrovomifoliol (2), (-)-loliolide (3), scutellarin (4), *p*-hydroxybenzaldehyde (5), *p*-hydroxyacetophenone (6), 3-formylindole (7), *trans-p*-hydroxycinnamic acid (8), apigenin (9), luteolin (10), esculetin (11), caffeic acid (12), rosmarinic acid (13), methyl rosmarinic acid (14), sericoside (15), caffeic acid vinyl ester (16), and negletein (17). **Conclusion** Compounds 1—2, 6—8, and 15 are firstly isolated from the plants of *Perilla* Linn.

Key words: Lamiaceae; *Perilla frutescens* (L.) Britt.; esculetin; rosmarinic acid; scutellarin

唇形科 (Lamiaceae) 紫苏属 *Perilla* Linn. 植物紫苏 *Perilla frutescens* (L.) Britt. 为一年生草本植物, 在我国主产于江苏、湖北、广东、广西、河南、河北、山东、山西、浙江、四川等地。紫苏是传统的药食两用原料, 《中国药典》2015 年版一部收载其不同药用部位紫苏叶、紫苏梗和紫苏子。紫苏子作为富含 ω -3 不饱和脂肪酸的植物资源, 对其化学成分和定量测定方法已进行了系统的研究^[1-4]。紫苏叶味辛, 性温, 归肺、脾经, 具有解表散寒、行气和胃的功能, 用于风寒感冒、咳嗽呕吐、妊娠呕吐、鱼蟹中毒^[5]。现代药理研究结果表明紫苏叶具有抗

过敏^[6]、抗肿瘤^[7]、抗炎^[8]、调血脂^[9]、保肝^[10]、减肥^[11]等作用, 已从中分离得到单萜、三萜、酚酸、黄酮和木脂素类化合物^[12-16]。本实验采用大孔吸附树脂柱色谱、硅胶柱色谱、ODS 柱色谱和制备 HPLC 等手段对紫苏叶水提取物正丁醇分离部位化学成分进行了研究, 从中分离鉴定了 17 个化合物, 分别为 (+)-isololiolide (1)、dehydrovomifoliol (2)、(-)-loliolide (3)、野黄芩苷 (scutellarin, 4)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, 5)、对羟基苯乙酮 (*p*-hydroxyacetophenone, 6)、3-吲哚甲醛 (3-formylindole, 7)、反式对羟基桂皮酸 (*trans-p*-

收稿日期: 2015-09-14

基金项目: 青岛大学医学院创新团队青年教师培育计划 (200501)

作者简介: 霍立娜 (1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物活性成分研究。

*通信作者 王 威 (1972—), 男, 教授, 博士研究生导师。Tel: (0532)82991172 E-mail: w.w.wangwei@263.net

hydroxycinnamic acid, **8**)、芹菜素 (apigenin, **9**)、木犀草素 (luteolin, **10**)、秦皮乙素 (esculetin, **11**)、咖啡酸 (caffeic acid, **12**)、迷迭香酸 (rosmarinic acid, **13**)、迷迭香酸甲酯 (methyl rosmarinate, **14**)、sericoside (**15**)、咖啡酸乙烯酯 (caffeic acid vinyl ester, **16**)、黄芩素-7-甲醚 (negletein, **17**)。其中化合物 **1**~**2**、**6**~**8** 和 **15** 为首次从紫苏属植物中分离得到。

1 仪器与材料

BRUKER AV-500 型核磁共振波谱仪 (德国布鲁克公司); BRUKER micro TOFQ 飞行时间质谱仪 (德国布鲁克公司); HORIBA SEPA-300 型旋光仪 (日本堀场制作所); Shimadzu LC-6AD 制备液相色谱仪 (日本岛津制作所); Shimadzu SPD-20A 紫外检测器 (日本岛津制作所); NP 7005C 制备液相色谱输液泵 (江苏汉邦科技有限公司); Shodex RI-102 制备液相色谱示差折光检测器 (日本昭光电工株式会社); Shimpack ODS 色谱柱 (250 mm×21.2 mm, 10 μ m, 日本岛津制作所); Kromasil-Phenyl 色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μ m, 瑞典阿克苏诺贝尔公司); Senshupack-Phenyl 色谱柱 (150 mm×8 mm, 5 μ m, 日本 Senshu 科学株式会社); 柱色谱用大孔吸附树脂 HPD-600 (河北沧州宝恩化工有限公司); 柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); 柱色谱用 ODS (日本 YMC 公司); 薄层色谱用 ODS 板 (RP₁₈ F₂₅₄, 德国默克公司); 色谱纯甲醇 (美国天地公司); 水为重蒸馏水; 其他试剂均为分析纯。

紫苏干燥叶于 2011 年 10 月采集于吉林省长春市郊, 经大连大学生命科学与技术学院冯宝民教授鉴定为唇形科植物紫苏 *Perilla frutescens* (L.) Britt. 的干燥叶, 标本 (ZS20111001) 存放于青岛大学药学院。

2 提取与分离

紫苏干燥叶 4 kg, 加 35 倍量水煎煮 3 次, 每次 2 h, 分次滤过, 合并滤液, 浓缩至 2 L, 加 80% 乙醇调节醇浓度至 60%, 静置 24 h, 滤过, 减压回收乙醇得提取物 (PFLT) 583 g。取提取物加水 2 L 使溶解, 用正丁醇振摇提取 4 次, 每次 2 L, 提取液合并, 减压回收, 得正丁醇分离部位 (PFLTB) 125 g 和水分离部位 (PFLTH) 436 g。取正丁醇分离部位 60 g 经大孔吸附树脂 HPD-600 柱色谱, 依次用水和 20%、50% 和 70% 乙醇洗脱得 20% 乙醇洗脱部位 (PFLTB-20) 14.3 g、50% 乙醇洗脱部位

(PFLTB-50) 27.5 g 和 70% 乙醇洗脱部位 (PFLTB-70) 8.0 g。

取 PFLTB-20 4 g, 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (3:7、5:5、10:0) 洗脱得 8 个分离组分 Fr. PFLTB-20-1~PFLTB-20-8。Fr. PFLTB-20-2 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil-Phenyl, 流动相为甲醇-水 20:80) 得化合物 **1** (10.50 mg) 和 **2** (1.99 mg); Fr. PFLTB-20-3 经制备 HPLC (色谱柱 Kromasil-Phenyl, 流动相为甲醇-水 20:80) 得化合物 **3** (5.73 mg); Fr. PFLTB-20-4 经制备 HPLC (色谱柱 Shimpack-ODS, 流动相为甲醇-水 30:70) 得化合物 **4** (22.51 mg)。

取 PFLTB-50 15 g, 经硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (40:1、19:1、9:1、8:2) 洗脱得 6 个分离组分 Fr. PFLTB-50-1~PFLTB-50-6。Fr. PFLTB-50-1 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (5:5、10:0) 洗脱, 结合制备 HPLC (色谱柱 Shimpack-ODS, 流动相为甲醇-水 40:60) 得化合物 **5** (1.68 mg) 和 **6** (13.17 mg); Fr. PFLTB-50-2 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (5:5、10:0) 洗脱, 结合制备 HPLC (色谱柱 Shimpack-ODS, 流动相为甲醇-水 40:60) 得化合物 **7** (4.58 mg); Fr. PFLTB-50-3 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (5:5、10:0) 洗脱, 结合制备 HPLC (色谱柱 Shimpack-ODS, 流动相为甲醇-水 35:65) 得化合物 **8** (5.61 mg), 制备 HPLC (色谱柱 Senshupack-Phenyl, 流动相为甲醇-水 40:60) 得化合物 **9** (3.91 mg) 和 **10** (11.76 mg); Fr. PFLTB-50-4 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (3:7、5:5、7:3、10:0) 洗脱, 结合制备 HPLC (色谱柱 Shimpack-ODS, 流动相为甲醇-水 20:80) 得化合物 **11** (3.50 mg) 和 **12** (86.50 mg); Fr. PFLTB-50-5 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (2:8、5:5、7:3、10:0) 洗脱, 结合制备 HPLC (色谱柱 Shimpack-ODS, 流动相为甲醇-水 30:70) 得化合物 **13** (52.81 mg), 制备 HPLC (色谱柱 Shimpack-ODS, 流动相为甲醇-水 48:52) 得化合物 **14** (2.30 mg); Fr. PFLTB-50-6 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (2:8、5:5、7:3、10:0) 洗脱, 结合制备 HPLC (色谱柱 Shimpack-ODS, 流动相为甲醇-水 48:52) 得化合物 **15** (2.94 mg)。

取 PFLTB-70 3 g, 经 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (5:5、10:0) 洗脱, 结合制备 HPLC (色谱柱 Shimpack-ODS, 流动相为甲醇-水 55:45) 得化合物 **16** (9.26 mg) 和 **17** (7.20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{25} +110.5^\circ$ (c 0.5, MeOH), ESI-MS m/z : 197 $[M+H]^+$, 结合 1H -和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{11}H_{16}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.78 (1H, s, H-7), 4.10 (1H, m, H-3), 2.47 (1H, ddd, $J = 11.7, 4.0, 2.2$ Hz, H-4b), 2.01 (1H, ddd, $J = 12.7, 4.1, 2.2$ Hz, H-2b), 1.59 (3H, s, H-11), 1.42 (1H, dd, $J = 12.0, 11.6$ Hz, H-4a), 1.31 (3H, s, H-10), 1.29 (3H, s, H-9), 1.29 (1H, overlap, H-2a); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 183.9 (C-6), 174.0 (C-8), 113.7 (C-7), 88.6 (C-5), 65.3 (C-3), 50.7 (C-2), 48.5 (C-4), 36.2 (C-1), 30.3 (C-10), 25.8 (C-11), 25.3 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **1** 为 (+)-isololiolide。

化合物 **2**: 无色无定形粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{25} +219^\circ$ (c 0.1, $CHCl_3$), ESI-MS m/z : 222 $[M]^+$, 结合 1H -和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{13}H_{18}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.99 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.44 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 5.94 (1H, q, $J = 1.2$ Hz, H-4), 2.59 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-2a), 2.30 (3H, s, H-10), 2.28 (1H, d, $J = 17.5$ Hz, H-2b), 1.90 (3H, d, $J = 1.2$ Hz, H-13), 1.06 (3H, s, H-11), 1.02 (3H, s, H-12); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 200.7 (C-9), 200.4 (C-3), 164.7 (C-5), 148.3 (C-7), 131.7 (C-8), 128.0 (C-4), 80.0 (C-6), 50.5 (C-2), 42.6 (C-1), 27.6 (C-10), 24.7 (C-12), 23.5 (C-11), 19.2 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **2** 为 dehydrovomifoliol。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{25} -94.3^\circ$ (c 0.5, MeOH), ESI-MS m/z : 197 $[M+H]^+$, 结合 1H -和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{11}H_{16}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.74 (1H, s, H-7), 4.22 (1H, m, H-3), 2.42 (1H, dt, $J = 13.8, 2.6$ Hz, H-4b), 1.99 (1H, dt, $J = 14.3, 2.6$ Hz, H-2b), 1.76 (3H, s, H-11), 1.75 (1H, dd, $J = 13.5, 4.0$ Hz, H-4a), 1.53 (1H, dd, $J = 14.4, 3.7$ Hz, H-2a), 1.46 (3H, s, H-9), 1.27 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 185.7 (C-6), 174.4 (C-8), 113.3 (C-7), 89.0 (C-5), 67.2 (C-3), 48.0 (C-2), 46.4 (C-4), 37.2 (C-1), 31.0 (C-10), 27.4 (C-11), 27.0 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **3** 为 (-)-loliolide。

化合物 **4**: 黄色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 463 $[M+H]^+$, 结合 1H -和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式

为 $C_{21}H_{18}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.72 (1H, s, 5-OH), 10.36 (1H, s, 6-OH), 8.58 (1H, s, 4'-OH), 7.91 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.98 (1H, s, H-8), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-3), 5.19 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 4.01 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5''), 3.38 (3H, m, H-2'', 3'', 4''); ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 182.3 (C-4), 170.1 (C-6''), 164.1 (C-7), 161.2 (C-2), 151.0 (C-9), 149.0 (C-4'), 146.8 (C-5), 130.5 (C-6), 128.4 (C-2', 6'), 121.2 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 105.8 (C-10), 102.5 (C-3), 100.1 (C-1''), 93.6 (C-8), 75.4 (C-5''), 75.2 (C-3''), 72.8 (C-2''), 71.3 (C-4'')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **4** 为野黄芩苷。

化合物 **5**: 类白色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 122 $[M]^+$, 结合 1H -和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_7H_6O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.76 (1H, s, CHO), 7.77 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.91 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 192.8 (-CHO), 165.4 (C-4), 133.4 (C-2, 6), 130.2 (C-1), 117.0 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **5** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **6**: 白色无定形粉末 (氯仿), ESI-MS m/z : 135 $[M-H]^-$, 结合 1H -和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_8H_8O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.88 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3, 5), 2.52 (3H, s, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 199.5 (C-7), 163.9 (C-4), 132.1 (C-2, 6), 130.2 (C-1), 116.2 (C-3, 5), 26.2 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **6** 为对羟基苯乙酮。

化合物 **7**: 淡黄色晶体 (甲醇), ESI-MS m/z : 146 $[M+H]^+$, 结合 1H -和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 C_9H_7NO 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 9.89 (1H, s, CHO), 8.16 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-4), 8.09 (1H, s, H-2), 7.48 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-7), 7.26 (2H, m, H-5, 6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 187.4 (3-CHO), 139.6 (C-2), 139.0 (C-9), 125.8 (C-8), 125.0 (C-6), 123.6 (C-4), 122.4 (C-5), 120.2 (C-3), 113.1 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **7** 为 3-吲哚甲醛。

化合物 **8**: 白色针状结晶 (丙酮), ESI-MS m/z : 163 $[M-H]^-$, 结合 1H -和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_9H_8O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.59 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 7.44 (2H, d, $J = 8.4$ Hz,

H-2, 6), 6.80 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 6.28 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 171.2 (C-9), 161.1 (C-4), 146.5 (C-7), 131.0 (C-2, 6), 127.3 (C-1), 116.8 (C-3, 5), 116.1 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **8** 为反式对羟基桂皮酸。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性, ESI-MS m/z : 270 $[\text{M}]^+$, 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 7.88 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.70 (1H, s, H-3), 6.41 (1H, brs, H-8), 6.13 (1H, brs, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 181.4 (C-4), 165.4 (C-7), 163.5 (C-2), 161.3 (C-5), 161.3 (C-4'), 157.4 (C-9), 128.3 (C-2', 6'), 121.0 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 103.2 (C-10), 102.6 (C-3), 99.2 (C-6), 94.0 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **9** 为芹菜素。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性, ESI-MS m/z : 285 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 7.40 (1H, dd, $J = 8.1, 2.2$ Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.62 (1H, s, H-3), 6.42 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.16 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 181.5 (C-4), 164.5 (C-7), 163.8 (C-2), 161.4 (C-5), 157.3 (C-9), 150.0 (C-4'), 145.8 (C-3'), 121.3 (C-6'), 118.9 (C-1'), 116.0 (C-5'), 113.2 (C-2'), 103.5 (C-10), 102.7 (C-3), 98.9 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为木犀草素。

化合物 **11**: 淡黄色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 177 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.78 (1H, brs, H-4), 6.94 (1H, s, H-5), 6.75 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, brs, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 164.3 (C-2), 152.1 (C-9), 150.5 (C-7), 146.1 (C-4), 144.6 (C-6), 113.0 (C-5), 112.8 (C-3), 112.4 (C-10), 103.6 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **11** 秦皮乙素。

化合物 **12**: 白色结晶 (甲醇), 与三氯化铁-铁氰化钾水溶液反应显蓝色, ESI-MS m/z : 181 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.53 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.04 (1H, d, $J = 0.9$ Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, $J = 8.0, 0.9$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.22 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 171.2 (C-9), 149.4 (C-4), 147.0 (C-7), 146.8 (C-3), 127.8 (C-1), 122.8 (C-6), 116.5 (C-5), 115.6 (C-8), 115.1 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **12** 为咖啡酸。

化合物 **13**: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 359 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.36 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.03 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.88 (1H, dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, H-6), 6.72 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.66 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.58 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.47 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 6.16 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 4.83 (1H, dd, $J = 10.0, 3.0$ Hz, H-8'), 2.99 (1H, dd, $J = 14.2, 3.0$ Hz, H-7' α), 2.74 (1H, dd, $J = 14.2, 10.0$ Hz, H-7' β); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 172.3 (C-9'), 166.3 (C-9), 148.7 (C-4), 146.1 (C-3), 144.9 (C-3'), 144.2 (C-7), 143.5 (C-4'), 130.0 (C-1'), 125.4 (C-1), 120.5 (C-6), 119.5 (C-6'), 116.6 (C-2'), 115.9 (C-5), 115.4 (C-5'), 115.1 (C-2), 114.7 (C-8), 76.2 (C-8'), 37.3 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **13** 为迷迭香酸。

化合物 **14**: 棕色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 374 $[\text{M}]^+$, 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.05 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.96 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.71 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.70 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.57 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.26 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 5.20 (1H, dd, $J = 10.4, 5.2$ Hz, H-8'), 3.70 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.04 (2H, m, H-7'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 172.2 (C-9'), 168.3 (C-9), 149.8 (C-4), 148.0 (C-7), 146.8 (C-3), 146.2 (C-3'), 145.4 (C-4'), 128.8 (C-1'), 127.6 (C-1), 123.2 (C-6), 121.8 (C-6'), 117.6 (C-2'), 116.5 (C-5), 116.3 (C-5'), 115.3 (C-2), 114.2 (C-8), 74.7 (C-8'), 52.7 ($-\text{OCH}_3$), 37.9 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **14** 为迷迭香酸甲酯。

化合物 **15**: 白色无定形粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 689 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱数据推

测分子式为 $C_{36}H_{58}O_{11}$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.37 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-1'), 5.33 (1H, m, H-12), 4.03 (1H, d, $J = 11.2$, H-23a), 3.82 (1H, dd, $J = 12.0$, 1.4 Hz, H-6'a), 3.77 (1H, dd, $J = 11.3$, 4.4 Hz, H-2), 3.68 (1H, dd, $J = 12.0$, 4.5 Hz, H-6'b), 3.39 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-23b), 3.38~3.40 (1H, m, H-3'), 3.34~3.35 (1H, m, H-4'), 3.33~3.34 (1H, m, H-5'), 3.30~3.32 (1H, m, H-2'), 3.27 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-19), 3.05 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-18), 3.04 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-3), 2.30~2.36 (1H, m, H-16a), 1.97~1.99 (1H, m, H-11), 1.92 (1H, dd, $J = 12.4$, 4.4 Hz, H-1a), 1.77~1.79 (1H, m, H-9), 1.77~1.79 (1H, m, H-21a), 1.77~1.79 (1H, m, H-22a), 1.67~1.73 (1H, m, H-16b), 1.61~1.70 (1H, m, H-15a), 1.61~1.70 (1H, m, H-22b), 1.61~1.70 (1H, m, H-6a), 1.40~1.50 (1H, m, H-6b), 1.40~1.50 (1H, m, H-7a), 1.31~1.33 (1H, m, H-7b), 1.29 (3H, s, H-27), 1.23 (3H, s, H-24), 1.00~1.02 (2H, m, H-15b/21b), 0.98 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-30), 0.94~0.95 (1H, m, H-5), 0.94 (3H, s, H-29), 0.89 (1H, d, $J = 12.4$ Hz, H-1b), 0.73 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 178.6 (C-28), 144.4 (C-13), 124.7 (C-12), 95.8 (C-1'), 86.0 (C-3), 82.4 (C-19), 78.7 (C-5'), 78.4 (C-3'), 74.0 (C-2'), 71.1 (C-4'), 69.6 (C-2), 66.2 (C-23), 62.4 (C-6'), 57.3 (C-5), 49.5 (C-9), 47.8 (C-1), 47.1 (C-17), 45.1 (C-18), 44.4 (C-4), 42.6 (C-14), 40.9 (C-8), 39.2 (C-10), 36.0 (C-20), 34.1 (C-7), 33.3 (C-22), 29.5 (C-21), 29.4 (C-15), 28.6 (C-29), 28.4 (C-16), 25.2 (C-11), 25.2 (C-30), 24.9 (C-27), 23.7 (C-24), 20.0 (C-6), 17.7 (C-26), 17.4 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **15** 为 sericoside。

化合物 **16**: 黄色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 205 $[M-H]^-$, 结合 1H -和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{11}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.66 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.39 (1H, dd, $J = 14.1$, 6.4 Hz, H-10), 7.07 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.99 (1H, dd, $J = 8.2$, 2.0 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.28 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 4.94 (1H, dd, $J = 14.1$, 1.5 Hz, H-11a), 4.61 (1H, dd, $J = 6.2$, 1.4 Hz, H-11b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 165.9 (C-9), 150.1 (C-4), 148.7 (C-7), 146.9 (C-3), 142.6 (C-10), 127.6 (C-1), 123.4 (C-6), 116.6 (C-5), 115.3 (C-2), 113.6 (C-8), 97.7 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[26],

故鉴定化合物 **16** 为咖啡酸乙烯酯。

化合物 **17**: 黄色针晶 (甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性, ESI-MS m/z : 285 $[M+H]^+$, 结合 1H -和 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{16}H_{12}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.50 (1H, brs, 5-OH), 8.73 (1H, brs, 6-OH), 8.09 (2H, dd, $J = 7.8$, 1.1 Hz, H-2', 6'), 7.58 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.98 (1H, s, H-3), 6.95 (1H, s, H-8), 3.92 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 182.3 (C-4), 163.1 (C-2), 154.6 (C-7), 149.8 (C-9), 146.1 (C-5), 131.9 (C-4'), 130.8 (C-1'), 130.1 (C-6), 129.1 (C-3', 5'), 126.3 (C-2', 6'), 105.3 (C-10), 104.7 (C-3), 91.3 (C-8), 56.3 (C-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定化合物 **17** 为黄芩素-7-甲醚。

参考文献

- [1] 王永奇, 赵宇峰, 李曼杰, 等. 紫苏的研究 XI. 紫苏子的化学成分 [J]. 中草药, 1995, 26(5): 236-238.
- [2] 刘继华, 王威, 李曼杰, 等. 紫苏磷脂疏水侧链脂肪酸组成的分析 [J]. 中草药, 1998, 29(11): 743-744.
- [3] 王威, 李曼杰, 刘继华, 等. 紫苏子质量标准规范化的研究 II. α -亚麻酸乙酯的制备与鉴定 [J]. 中草药, 1999, 30(4): 267-268.
- [4] 王威, 闫喜英, 李振宝, 等. 紫苏子中 α -亚麻酸的气相色谱法测定 [J]. 药物分析杂志, 2000, 20(5): 316-318.
- [5] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [6] Makino T, Furuta Y, Wakushima H, et al. Anti-allergic effect of *Perilla frutescens* and its active constituents [J]. *Phytother Res*, 2003, 17(3): 240-243.
- [7] Kwak Y, Ju J. Inhibitory activities of *Perilla frutescens* britton leaf extract against the growth, migration, and adhesion of human cancer cells [J]. *Nutr Res Pract*, 2015, 9(1): 11-16.
- [8] Buchwald-Werner S, Fujii H, Schon C, et al. Investigation of a *Perilla frutescens* special extract anti-inflammatory and immune-modulatory properties [J]. *Agro Food Ind Hi-Tech*, 2012, 23(5): 38-41.
- [9] Feng L J, Yu C H, Ying K J, et al. Hypolipidemic and antioxidant effects of total flavonoids of *Perilla frutescens* leaves in hyperlipidemia rats induced by high-fat diet [J]. *Food Res Int*, 2011, 44(1): 404-409.
- [10] Yang S Y, Hong C O, Lee H, et al. Protective effect of extracts of *Perilla frutescens* treated with sucrose on *tert*-butyl hydroperoxide-induced oxidative hepatotoxicity *in vitro* and *in vivo* [J]. *Food Chem*, 2012, 133(2):

- 337-343.
- [11] Kim M J, Kim H K. Perilla leaf ameliorates obesity and dyslipidemia induced by high-fat diet [J]. *Phytother Res*, 2009, 23(12): 1685-1690.
- [12] Fujita T, Nakayama M. Monoterpene glucosides and other constituents from *Perilla frutescens* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(6): 1545-1548.
- [13] Banno N, Akihisa T, Tokuda H, et al. Triterpene acids from the leaves of *Perilla frutescens* and their anti-inflammatory and antitumor-promoting effects [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2004, 68(1): 85-90.
- [14] Woo K W, Han J Y, Suh W S, et al. Two new chemical constituents from leaves of *Perilla frutescens* var. *acuta* [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2014, 35(7): 2151-2153.
- [15] Nakajima A, Yamamoto Y, Yoshinaka N, et al. A new flavanone and other flavonoids from green perilla leaf extract inhibit nitric oxide production in interleukin 1-treated hepatocytes [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2015, 79(1): 138-146.
- [16] Ryu J H, Son H J, Lee S H, et al. Two neolignans from *Perilla frutescens* and their inhibition of nitric oxide synthase and tumor necrosis factor- α expression in murine macrophage cell line RAW 264. 7 [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2002, 12(4): 649-651.
- [17] Kimura J, Maki N. New loliolide derivatives from the brown alga *Undaria pinnatifida* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(1): 57-58.
- [18] Park J H, Lee D G, Yeon S W, et al. Isolation of megastigmane sesquiterpenes from the silkworm (*Bombyx mori* L.) droppings and their promotion activity on HO-1 and SIRT1 [J]. *Arch Pharm Res*, 2011, 34(4): 533-542.
- [19] 刘红丽, 刘百联, 王国才, 等. 小飞蓬化学成分研究 [J]. 中药材, 2011, 34(5): 718-720.
- [20] 罗 川, 张万年. 米邦塔仙人掌化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 437-439.
- [21] 冯美玲, 王书芳, 张兴贤. 枸杞子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(3): 265-268.
- [22] 张倩睿, 梅之南, 杨光忠, 等. 白花丹化学成分的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(5): 558-560.
- [23] 付 琛, 陈 程, 周光雄, 等. 阳春砂仁化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2410-2412.
- [24] 邹忠杰, 杨俊山, 鞠建华, 等. 泥胡菜化学成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(9): 1303-1304.
- [25] 张丽媛, 任灵芝, 王腾华, 等. 抱石莲的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(20): 2890-2894.
- [26] 牛雪梅, 黎胜红, 纳 智. 疏花毛萼香茶菜的化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(4): 300-303.
- [27] Beaudelaire K P, Remy B T, Massimo R, et al. Dimeric antioxidant and cytotoxic triterpenoid saponins from *Terminalia ivorensis* A. Chev. [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(17/18): 2108-2115.
- [28] Hyuk Y, Sunglock E, Jiye H, et al. ^1H and ^{13}C NMR data on hydroxy/methoxy flavonoids and the effects of substituents on chemical shifts [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2011, 32(6): 2101-2104.