

• 化学成分 •

拟缺香茶菜化学成分研究

李火云^{1,2}, 焦珂¹, 张鹏¹, 龚盛昭², 孙永², 吴继洲^{1*}

1. 华中科技大学同济医学院药学院, 湖北省天然药物化学与资源评价重点实验室, 湖北 武汉 430030

2. 广州环亚化妆品科技有限公司, 广东 广州 510663

摘要: **目的** 对拟缺香茶菜 *Isodon excisoides* 全草的化学成分进行研究。**方法** 采用多种柱色谱方法分离纯化, 通过理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。**结果** 从拟缺香茶菜全草 95%乙醇提取物中分离得到 24 个化合物, 分别鉴定为 (*E*)-5-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-5-(4-hydroxyphenyl) pent-1-en-3-one (**1**)、2 α , 3 α , 24-三羟基-11-烯-乌苏-28, 13 β -内酯 (**2**)、腺花香茶菜素 (**3**)、2 α , 3 α , 24-三羟基乌苏酸 (**4**)、2 α , 3 α -二羟基乌苏酸 (**5**)、2 α , 3 β , 24-三羟基乌苏酸 (**6**)、3', 4', 5-三羟基-6, 7-二甲氧基黄酮 (**7**)、2 α , 3 α -二羟基齐墩果酸 (**8**)、2 α , 3 α , 24-三羟基齐墩果酸 (**9**)、无羁萜 (**10**)、尾叶香茶菜丙素 (**11**)、鄂西香茶菜素 (**12**)、大锥香茶菜甲素 (**13**)、1 α , 14 β , 20-三羟基-7, 20-环氧-对映-贝壳杉-16-烯-15-酮 (**14**)、肾形香茶菜丙素 (**15**)、kamebacetal A (**16**)、木犀草素 (**17**)、胡麻素 (**18**)、熊果酸 (**19**)、 β -谷甾醇 (**20**)、阿魏酸 (**21**)、3, 4-二羟基桂皮醛 (**22**)、3-吡啶甲醛 (**23**)、十七烷酸 (**24**)。**结论** 化合物 **1** 为新化合物, 命名为拟缺香茶菜酮, 化合物 **3**~**16** 及 **22**~**24** 为首次从该种植物中分离得到, 化合物 **2** 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 香茶菜属; 拟缺香茶菜; 无羁萜; 3-吡啶甲醛; 拟缺香茶菜酮; 熊果酸; 阿魏酸

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2014)02-0154-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.02.002

Chemical constituents from *Isodon excisoides*LI Huo-yun^{1,2}, JIAO Ke¹, ZHANG Peng¹, GONG Sheng-zhao², SUN Yong², WU Ji-zhou¹

1. Hubei Key Laboratory of Natural Medicinal Chemistry and Resource Evaluation, Faculty of Pharmacy, Tongji Medical College of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China

2. Guangzhou Uniasia Cosmetic Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Isodon excisoides*. **Methods** Various column chromatographies were used in the isolation and purification, and the physicochemical constant determination and spectral analysis were adopted to identify the chemical structures. **Results** Twenty-four compounds were isolated and identified as (*E*)-5-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-5-(4-hydroxyphenyl) pent-1-en-3-one (**1**), 2 α , 3 α , 24-trihydroxy-11-en-urs-28, 13 β -olide (**2**), isodonadenanthin (**3**), 2 α , 3 α , 24-trihydroxy-12 (13)-en-urs-28-oic acid (**4**), 2 α , 3 α -dihydroxy-12 (13)-en-urs-28-oic acid (**5**), 2 α , 3 β , 24-trihydroxy-12-en-urs-28-oic acid (**6**), 3', 4', 5-trihydroxy-6, 7-dimethoxyflavone (**7**), 2 α , 3 α -dihydroxy-12-en-28-oic acid (**8**), 2 α , 3 α , 24-trihydroxy-12-en-28-oic acid (**9**), friedelin (**10**), kamebakaurin (**11**), henryin (**12**), megathylin A (**13**), *ent*-1 α , 14 β , 20-trihydroxy-7, 20-epoxy-kaur-16-en-15-one (**14**), reniformin C (**15**), kamebacetal A (**16**), luteolin (**17**), pedalitin (**18**), ursolic acid (**19**), β -sitosterol (**20**), ferulic acid (**21**), 3-(3, 4-dihydroxyphenyl)-prop-2-en-1-ol (**22**), indole-3-carboxaldehyde (**23**), and heptadecanoic acid (**24**). **Conclusion** Compounds **3**—**16** and **22**—**24** are firstly isolated from this plant, and compound **2** is isolated from the plants of *Rabdosia* (Bl.) Hassk. for the first time. Compound **1** is a new compound named excisoidone.

Key words: *Rabdosia* (Bl.) Hassk.; *Isodon excisoides* (Sun ex C. H. Hu) C. Y. Wu et H. W. Li; friedelin; indole-3-carboxaldehyde; excisoidone; ursolic acid; ferulic acid

拟缺香茶菜 *Isodon excisoides* (Sun ex C. H. Hu) 香茶菜属 *Rabdosia* (Bl.) Hassk. 植物, 产于湖北、四川、云南^[1]。其味辛、苦, 性平, 具祛风活血、解

收稿日期: 2013-08-02

作者简介: 李火云 (1987—), 男, 硕士研究生, 江西吉安人, 研究方向为天然药物化学、天然产物分离纯化及其活性应用研究。

Tel: (020)32098888-5327 E-mail: lihuoyun666@163.com

*通信作者 吴继洲 Tel: (027)83692739 E-mail: ywjz@mails.tjmu.edu.cn

毒消肿功效, 主要用于治疗感冒头痛、风湿痹痛、跌打瘀肿、骨折、外伤出血、毒蛇咬伤。关于该植物化学成分研究报道较少, 迄今为止, 仅从该植物中分离得到 20 多个化合物。为更好地揭示其化学成分, 本实验对湖北恩施产拟缺香茶菜全草 95%乙醇提取物进行了系统研究, 分离得到 24 个化合物, 分别鉴定为 (*E*)-5-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-5-(4-hydroxyphenyl) pent-1-en-3-one (**1**)、**2a**, **3a**, **24**-三羟基-11-烯-乌苏-28, **13β**-内酯 (**2a**, **3a**, **24**-trihydroxy-11-en-urs-28, **13β**-olide, **2**)、腺花香茶菜素 (isodonadenanthin, **3**)、**2a**, **3a**, **24**-三羟基乌苏酸 [**2a**, **3a**, **24**-trihydroxy-12(13)-en-urs-28-oic acid, **4**]、**2a**, **3a**-二羟基乌苏酸 [**2a**, **3a**-dihydroxy-12(13)-en-urs-28-oic acid, **5**]、**2a**, **3β**, **24**-三羟基乌苏酸 (**2a**, **3β**, **24**-trihydroxy-12-en-urs-28-oic acid, **6**)、**3'**, **4'**, **5**-三羟基-6, 7-二甲氧基黄酮 (**3'**, **4'**, **5**-trihydroxy-6, 7-dimethoxyflavone, **7**)、**2a**, **3a**-二羟基齐墩果酸 (**2a**, **3a**-dihydroxy-12-en-28-oic acid, **8**)、**2a**, **3a**, **24**-三羟基齐墩果酸 (**2a**, **3a**, **24**-trihydroxy-12-en-28-oic acid, **9**)、无羁萜 (friedelin, **10**)、尾叶香茶菜丙素 (kamebakaurin, **11**)、鄂西香茶菜素 (henryin, **12**)、大锥香茶菜甲素 (megathyrin A, **13**)、**1a**, **14β**, **20**-三羟基-7, 20-环氧-对映-贝壳杉-16-烯-15-酮 (*ent*-**1a**, **14β**, **20**-trihydroxy-7, 20-epoxy-kaur-16-en-15-one, **14**)、肾形香茶菜丙素 (reniformin C, **15**)、kamebacetal A (**16**)、木犀草素 (luteolin, **17**)、胡麻素 (pedalitin, **18**)、熊果酸 (ursolic acid, **19**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **20**)、阿魏酸 (ferulic acid, **21**)、**3**, **4**-二羟基桂皮醛 [**3**-(**3**, **4**-dihydroxyphenyl)-prop-2-en-1-ol, **22**]、**3**-吲哚甲醛 (indole-3-carboxaldehyde, **23**)、十七烷酸 (heptadecanoic acid, **24**)。化合物 **1** 为新化合物, 命名为拟缺香茶菜酮, 化合物 **3**~**16** 及 **22**~**24** 为首次从该种植物中分离得到, 化合物 **2** 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AM-400 型核磁共振仪; VG AutoSpec-3000 质谱仪; 柱色谱用硅胶 (100~200、200~300 目) 及高效硅胶 H 板为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 为 Amersham Pharmacia Biotech 公司产品; EZ Purifier II 型中压柱色谱系统 (上海利穗科技有限公司); MCI GEL CHP20P 树脂 (日本三菱化学); Agilent 1100 型高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司); X4 型显微熔点测定仪; 实验试剂均为分析纯。

拟缺香茶菜于 2009 年 10 月采自湖北省恩施市建始县, 经中科院武汉植物园李建强研究员鉴定为唇形科香茶菜属植物拟缺香茶菜 *Isodon excisoides* (Sun ex C. H. Hu) C. Y. Wu et H. W. Li 植物标本 (20091002) 现保存于华中科技大学同济医学院天然药物化学教研室。

2 提取与分离

拟缺香茶菜干燥全草 (5 kg) 碾碎, 95%乙醇浸泡 3 次, 每次 48 h, 浸泡液合并, 减压回收溶剂, 得拟缺香茶菜浸膏 455 g。将浸膏混悬于水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚部位 (100 g) 分别经硅胶反复柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯、氯仿-甲醇梯度洗脱, Sephadex LH-20 柱色谱等方法分离纯化; 醋酸乙酯部位 (130 g) 分别经反复硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20、MCI 树脂柱色谱及半制备型高效液相色谱等色谱方法分离纯化, 共得到化合物 **1** (6 mg)、**2** (10 mg)、**3** (18 mg)、**4** (28 mg)、**5** (24 mg)、**6** (21 mg)、**7** (12 mg)、**8** (20 mg)、**9** (14 mg)、**10** (22 mg)、**11** (15 mg)、**12** (20 mg)、**13** (9 mg)、**14** (15 mg)、**15** (21 mg)、**16** (24 mg)、**17** (16 mg)、**18** (18 mg)、**19** (34 mg)、**20** (220 mg)、**21** (22 mg)、**22** (15 mg)、**23** (14 mg)、**24** (21 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 亮褐色结晶 (甲醇), 易溶于甲醇、丙酮等有机溶剂。mp 297~298 °C; $[\alpha]_D^{20} +15.6^\circ$ (*c* 0.05, MeOH)。遇 5%硫酸乙醇溶液显黄色, FeCl₃ 反应呈阳性。由 HR-ESI-MS *m/z* 337.104 9 [*M*+Na]⁺ (计算值为 337.105 2) 推测分子式为 C₁₈H₁₈O₅, 不饱和度为 10。根据 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD)、DEPT 谱, 其芳香区的碳数为 12, 且 δ_C 127.1、114.7 为 2 组对称的芳香碳信号, 可能有 2 个苯环结构, 且其中有 1 对取代苯环。由 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) 数据 δ_H 7.23 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2'', 6''), 6.78 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3'', 5''), 进一步确认对取代苯环结构。另外, δ_H 7.11 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2'), 7.02 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.5 Hz, H-6'), 6.80 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5') 构成 ABX 系统, 另一苯环为 1', 3', 4' 取代。 δ_H 7.45 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-1), 6.47 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-2) 提示存在反式烯键结构, 另有 1 组甲氧基信号 δ_C 55.0 (-OCH₃), δ_H 3.87 (3H, s, -OCH₃)。

根据 HMBC 谱 (图 1), -OCH₃ 与 C-3' 相关确定 -OCH₃ 取代位置为 C-3' 位; 同时 H-1 与 C-2', C-6'

相关,可确定甲氧基取代苯与 C-1 相连;由 H-5 与 C-2''和 C-6''的相关可确定对取代苯与 C-5 相连。¹H-¹H COSY 谱(图 1)可进一步确认苯环取代位置及碳链结构,确定该化合物相对构型为 (*E*)-5-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-5-(4-hydroxyphenyl) pent-1-en-3-one, 为一新化合物,命名为拟缺香茶菜酮,其 C-5 绝对构型暂未确定。其核磁数据见表 1。

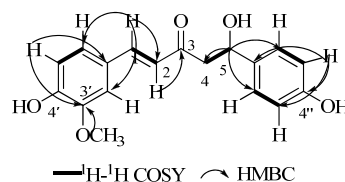


图 1 化合物 1 的结构及二维相关

Fig. 1 Structure and 2D correlations of compound 1

表 1 化合物 1 的核磁数据

Table 1 NMR data of compound 1

碳位	δ_C	δ_H	HMBC	NOESY	¹ H- ¹ H COSY
1	140.9	7.45 (1H, d, J = 15.7 Hz)	3, 2', 6'	2, 2', 6'	2
2	117.2	6.47 (1H, d, J = 15.7 Hz)	1, 3, 1'	1, 2'	1
3	168.1				
4	46.9	3.55 (1H, dd, J = 13.5, 5.0 Hz) 3.45 (1H, dd, J = 13.5, 8.0 Hz)	3, 5, 1''	5	5
5	72.0	4.74 (1H, dd, J = 8.0, 5.0 Hz)	4, 1'', 2'', 6''	4	4
1'	126.8				
2'	110.1	7.11 (1H, d, J = 1.5 Hz)	1, 4', 6'	2, -OCH ₃	
3'	147.9				
4'	148.4				
5'	115.1	6.80 (1H, d, J = 8.2 Hz)	1', 3'	6'	
6'	121.9	7.02 (1H, dd, J = 8.2, 1.5 Hz)	1, 2', 4'	1, 5'	
1''	133.3				
2''	127.1	7.23 (1H, d, J = 8.5 Hz)	5, 3'', 6'', 4''	3''	3''
3''	114.7	6.78 (1H, d, J = 8.5 Hz)	1'', 4'', 5''	2''	2''
4''	156.7				
5''	114.7	6.78 (1H, d, J = 8.5 Hz)	1'', 3'', 4''	6''	6''
6''	127.1	7.23 (1H, d, J = 8.5 Hz)	5, 5'', 2'', 4''	5''	5''
-OCH ₃	55.0	3.87 (3H, s)	3'	2'	

化合物 2: 白色粉末(甲醇), EI-MS m/z : 486 $[M]^+$. ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 6.13 (1H, d, J = 10.3 Hz, H-12), 5.62 (1H, dd, J = 10.3, 2.9 Hz, H-11), 4.63 (1H, s, H-3), 4.53 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-2), 4.09 (1H, d, J = 10.1 Hz, H-24a), 3.87 (1H, d, J = 10.1 Hz, H-24b), 1.68 (3H, s, H-23), 1.19 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-27), 1.02 (3H, s, H-25), 0.93 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-29), 0.80 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-30); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 179.2 (C-28), 133.5 (C-12), 129.1 (C-11), 89.1 (C-13), 74.0 (C-3), 65.7 (C-2), 64.4 (C-24), 60.1 (C-18), 53.3 (C-9), 48.5 (C-5), 45.0 (C-17), 44.9 (C-4), 42.7 (C-1), 42.0 (C-8), 41.8 (C-10), 40.0 (C-20), 37.8 (C-19), 37.6 (C-14), 31.7 (C-7), 31.63 (C-22), 30.6 (C-21), 25.5 (C-15), 23.6 (C-23), 22.8 (C-16), 19.3 (C-30), 19.1 (C-29), 18.8

(C-27), 18.0 (C-6), 17.6 (C-26), 15.7 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 2 为 2 α , 3 α , 24-三羟基-11-烯-乌苏-28, 13 β -内酯。

化合物 3: 白色粉末(甲醇), HR-ESI-MS m/z : 523.303 2 $[M+Na]^+$ (计算值为 523.303 5), 分子式为 C₃₀H₄₄O₆。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 4.84 (1H, s, H-30a), 4.79 (1H, s, H-30b), 4.01 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-24a), 3.88 (1H, ddd, J = 9.6, 9.6, 4.4 Hz, H-2), 3.46 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-24b), 3.25 (1H, dd, J = 3.7, 2.0 Hz, H-11), 3.10 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 2.96 (1H, d, J = 3.7 Hz, H-12), 2.82 (1H, q, J = 6.3 Hz, H-19), 1.36 (3H, d, J = 6.3 Hz, H-29), 1.24 (6H, s, H-23, 27), 1.14 (3H, s, H-25), 1.06 (3H, s, H-26); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 179.3 (C-28), 151.7 (C-20), 107.1 (C-30), 88.9 (C-13), 84.3 (C-3), 67.7

(C-2), 64.3 (C-24), 61.3 (C-18), 55.8 (C-12), 54.8 (C-5), 54.3 (C-11), 51.5 (C-9), 46.1 (C-1), 45.2 (C-17), 43.0 (C-4), 41.3 (C-8), 41.2 (C-14), 37.1 (C-10), 35.6 (C-19), 32.7 (C-21), 31.2 (C-7), 31.2 (C-22), 26.4 (C-15), 22.4 (C-16), 22.0 (C-23), 19.3 (C-26), 17.8 (C-6), 17.6 (C-25), 15.4 (C-29), 15.1 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **3** 为腺花香茶菜素。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 488 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.47 (1H, s, H-12), 4.64 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-3), 4.48 (1H, ddd, $J = 10.5, 3.5, 2.1$ Hz, H-2), 4.15 (1H, d, $J = 10.9$ Hz, H-24a), 3.84 (1H, d, $J = 10.9$ Hz, H-24b), 2.64 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-18), 1.72 (3H, s, H-23), 1.13 (3H, s, H-27), 1.05 (3H, s, H-26), 1.02 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-29), 0.93 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 180.7 (C-28), 139.4 (C-13), 125.6 (C-12), 74.3 (C-3), 66.3 (C-2), 65.3 (C-24), 53.6 (C-18), 49.6 (C-5), 48.2 (C-9), 48.1 (C-17), 45.3 (C-4), 43.3 (C-1), 42.6 (C-14), 40.3 (C-8), 39.5 (C-20), 39.5 (C-19), 38.6 (C-10), 37.6 (C-22), 34.1 (C-7), 31.2 (C-21), 28.7 (C-15), 25.0 (C-11), 24.0 (C-16), 24.0 (C-23), 23.9 (C-27), 21.5 (C-30), 18.9 (C-6), 17.6 (C-29), 17.5 (C-26), 17.3 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **4** 为 $2\alpha, 3\alpha, 24$ -三羟基乌苏酸。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 472 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.27 (1H, t, $J = 3.4$ Hz, H-12), 3.96 (1H, ddd, $J = 11.5, 4.5, 3.2$ Hz, H-2), 3.35 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-2), 2.24 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-18), 1.17 (3H, s, H-23), 1.03 (3H, s, H-27), 1.02 (3H, s, H-24), 1.01 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-30), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-29), 0.90 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, s, H-26); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 180.2 (C-28), 139.6 (C-13), 125.9 (C-12), 79.6 (C-3), 66.4 (C-2), 53.8 (C-18), 49.0 (C-5), 48.3 (C-17), 48.2 (C-9), 43.2 (C-14), 42.9 (C-1), 40.5 (C-8), 39.8 (C-19), 39.7 (C-20), 39.1 (C-4), 38.9 (C-10), 37.8 (C-22), 33.8 (C-7), 31.4 (C-21), 29.8 (C-23), 28.9 (C-15), 25.2 (C-16), 24.2 (C-11), 24.0 (C-27), 22.6 (C-24), 21.7 (C-30), 18.8 (C-6), 17.8 (C-29), 17.8 (C-26), 17.1 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **5** 为 $2\alpha, 3\alpha$ -二羟基乌苏酸。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇), 易溶于氯仿、醋酸乙酯、甲醇等有机溶剂。EI-MS m/z : 488 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.45 (1H, s, H-12), 4.45 (1H, d, $J = 10.9$ Hz, H-3), 4.30 (1H, ddd, $J = 11.5, 10.9, 4.1$ Hz, H-2), 3.72 (1H, d, $J = 10.9$ Hz, H-24a), 3.58 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-24b), 2.62 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-18), 1.59 (3H, s, H-23), 1.21 (3H, s, H-26), 1.01 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-29), 0.97 (3H, s, H-25), 0.96 (3H, d, $J = 5.4$ Hz, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 180.0 (C-28), 139.6 (C-13), 125.8 (C-12), 86.0 (C-3), 69.0 (C-2), 66.0 (C-24), 56.8 (C-5), 53.8 (C-18), 48.5 (C-9), 48.3 (C-17), 48.2 (C-1), 44.3 (C-4), 42.8 (C-14), 40.3 (C-8), 39.8 (C-19), 39.7 (C-20), 38.6 (C-10), 37.8 (C-22), 34.2 (C-7), 31.4 (C-21), 28.9 (C-15), 25.2 (C-16), 24.5 (C-23), 24.3 (C-11), 24.2 (C-27), 21.8 (C-30), 19.6 (C-6), 17.8 (C-25), 17.7 (C-29), 17.6 (C-26)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **6** 为 $2\alpha, 3\beta, 24$ -三羟基乌苏酸。

化合物 **7**: 黄色粉末, EI-MS m/z : 330 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 13.69 (1H, s, H-5), 7.94 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz, H-6'), 7.34 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.97 (1H, s, H-8), 6.67 (1H, s, H-3), 3.99 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.86 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 183.4 (C-4), 165.5 (C-2), 159.6 (C-7), 154.0 (C-9), 153.8 (C-5), 152.2 (C-4'), 148.3 (C-3'), 133.4 (C-6), 123.2 (C-1'), 120.0 (C-6'), 117.2 (C-5'), 115.1 (C-2'), 106.7 (C-10), 104.2 (C-3), 91.8 (C-8), 60.9 ($-\text{OCH}_3$), 56.7 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **7** 为 $3', 4', 5$ -三羟基-6, 7-二甲氧基黄酮。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 472 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.27 (1H, s, H-12), 3.99 (1H, s, H-2), 3.42 (1H, s, H-3), 2.81 (1H, dd, $J = 13.7, 3.9$ Hz, H-18), 1.13 (3H, s, H-23), 1.01 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-26), 0.90 (3H, s, H-24), 0.84 (3H, s, H-30), 0.72 (3H, s, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 183.1 (C-28), 143.8 (C-13), 122.6 (C-12), 79.0 (C-3), 66.7 (C-2), 48.2 (C-5), 47.5 (C-9), 46.6 (C-17), 46.0 (C-19), 41.8 (C-14), 41.8 (C-1), 41.1 (C-18), 39.6 (C-8), 38.6 (C-4), 38.4 (C-10), 33.9 (C-21), 33.2 (C-29), 32.6 (C-22), 32.5 (C-7), 30.8 (C-20), 28.6 (C-23), 27.8

(C-15), 26.2 (C-27), 23.7 (C-30), 23.5 (C-11), 23.0 (C-16), 21.9 (C-24), 18.1 (C-6), 17.3 (C-26), 16.5 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为 2 α , 3 α -二羟基齐墩果酸。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 488 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.48 (1H, s, H-12), 4.64 (1H, s, H-3), 4.48 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-2), 4.15 (1H, d, $J = 10.9$ Hz, H-24a), 3.84 (1H, d, $J = 10.9$ Hz, H-24b), 3.30 (1H, dd, $J = 13.2, 4.3$ Hz, H-18), 1.71 (3H, s, H-23), 1.19 (3H, s, H-27), 1.02 (3H, s, H-25), 1.02 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-30), 0.92 (3H, s, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 180.6 (C-28), 144.9 (C-13), 122.5 (C-12), 74.3 (C-3), 66.3 (C-2), 65.3 (C-24), 49.6 (C-5), 48.3 (C-9), 46.7 (C-17), 46.5 (C-19), 45.3 (C-4), 43.1 (C-1), 42.2 (C-14), 42.0 (C-18), 40.0 (C-8), 38.7 (C-10), 34.3 (C-22), 33.8 (C-21), 33.3 (C-7), 33.3 (C-29), 31.0 (C-20), 28.3 (C-15), 26.2 (C-27), 24.2 (C-16), 24.0 (C-23), 23.8 (C-30), 23.8 (C-11), 18.98 (C-6), 17.5 (C-25), 17.2 (C-26)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为 2 α , 3 α , 24-三羟基齐墩果酸。

化合物 **10**: 白色针状结晶 (醋酸乙酯), 遇 5% 硫酸乙醇加热显紫色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 可能为三萜或甾体类化合物。EI-MS m/z : 426 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.74 (3H, s, H-25), 0.88 (3H, s, H-24), 0.95 (3H, s, H-29), 1.01 (3H, s, H-26), 1.02 (3H, s, H-30), 1.06 (3H, s, H-28), 1.19 (3H, s, H-27), 0.90 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-23), 2.25 (1H, q, $J = 6.6$ Hz, H-4), 2.40 (2H, m, H-1)。以上数据与文献报道一致^[10], 与无羁萜对照品 TLC 对照, 其 Rf 值和显色行为均一致, 故鉴定化合物 **10** 为无羁萜。

化合物 **11**: 白色针状晶体 (甲醇), 易溶于氯仿, 甲醇等有机溶剂。EI-MS m/z : 350 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.99 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, 7-OH), 7.50 (1H, s, 14-OH), 6.92 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, 1-OH), 6.34, 5.39 (各 1H, s, H-17), 5.69 (1H, s, H-14), 5.53 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, 20-OH), 4.90 (1H, m, H-7), 4.70, 4.42 (各 1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-20), 3.34 (1H, dd, $J = 10.0, 5.3$ Hz, H-1), 3.02 (1H, m, H-13), 0.92 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, s, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 209.6 (C-15), 151.0 (C-16), 115.5 (C-17), 81.4 (C-1), 76.7 (C-14), 74.9 (C-7), 62.2 (C-8), 62.0 (C-20), 56.9 (C-9), 52.3 (C-5), 48.2 (C-13), 48.0

(C-10), 39.1 (C-3), 33.4 (C-18), 33.0 (C-4), 31.6 (C-12), 30.8 (C-2), 30.4 (C-6), 22.4 (C-19), 21.6 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为尾叶香茶菜丙素。

化合物 **12**: 白色晶体 (甲醇), EI-MS m/z : 378 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.13 (1H, s, H-17a), 5.43 (1H, s, H-17b), 4.96 (1H, s, H-14), 4.54 (2H, q, $J = 13.6$ Hz, H-20), 4.16 (1H, dd, $J = 12.1, 4.4$ Hz, H-7), 3.34 (1H, d, $J = 10$ Hz, H-1), 3.03 (1H, dd, $J = 15.1, 5.2$ Hz, H-11a), 3.02 (1H, m, H-13), 2.20 (3H, s, -OAc), 2.17 (1H, q, $J = 12.4$ Hz, H-6 β), 0.99 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, s, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 209.7 (C-15), 172.4 (-OAc), 150.1 (C-16), 117.4 (C-17), 82.8 (C-1), 77.3 (C-14), 75.7 (C-7), 65.7 (C-20), 62.3 (C-8), 57.2 (C-9), 53.2 (C-5), 47.7 (C-13), 46.7 (C-10), 40.8 (C-3), 34.0 (C-4), 33.7 (C-18), 32.3 (C-12), 31.1 (C-2), 30.4 (C-6), 21.8 (C-19), 21.4 (C-11), 20.7 (C-OAc)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为鄂西香茶菜素。

化合物 **13**: 白色晶体 (甲醇), EI-MS m/z : 348 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.98 (1H, s, H-17a), 5.41 (1H, s, H-17b), 4.9 (1H, s, H-14), 4.22 (2H, d, $J = 10.0$ Hz, H-20), 3.03 (1H, dd, $J = 13.3, 11.9$ Hz, H-6 β), 2.91 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, H-13), 1.10 (3H, s, H-19), 0.86 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 204.4 (C-15), 153.4 (C-16), 117.4 (C-17), 98.5 (C-7), 73.8 (C-1), 73.6 (C-14), 64.4 (C-20), 59.7 (C-8), 54.7 (C-9), 49.4 (C-5), 43.5 (C-13), 41.4 (C-10), 39.0 (C-3), 34.2 (C-4), 32.2 (C-6), 31.5 (C-12), 31.5 (C-18), 29.9 (C-2), 20.3 (C-11), 20.3 (C-19)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **13** 为大锥香茶菜甲素。

化合物 **14**: 白色粉末, EI-MS m/z : 348 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 9.10 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, 20-OH), 6.28 (1H, s, H-20), 6.24, 5.42 (各 1H, s, H-17), 5.97 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, 14-OH), 5.56 (1H, s, H-1), 4.85 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-7), 3.67 (1H, dt, $J = 11.7, 5.7$ Hz, H-1), 3.61 (1H, s, H-13), 0.94 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, s, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 206.7 (C-15), 154.7 (C-16), 115.5 (C-17), 94.4 (C-20), 76.3 (C-1), 70.7 (C-14), 66.9 (C-7), 59.1 (C-8), 51.7 (C-9), 48.8 (C-5), 43.9 (C-13), 43.6 (C-10), 39.2 (C-3), 34.1 (C-4), 32.6 (C-12), 32.2

(C-18), 31.0 (C-2), 26.0 (C-6), 23.8 (C-11), 20.8 (C-19)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **14** 为 1 α , 14 β , 20-三羟基-7, 20-环氧-对映-贝壳杉-16-烯-15-酮。

化合物 **15**: 白色晶体 (甲醇), EI-MS m/z : 376 $[M]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 6.19, 5.60 (各 1H, s, H-17), 5.39 (1H, s, H-14), 5.18 (1H, s, H-20), 4.70 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-7), 3.96, 3.46 (各 1H, m, -OCH₂-), 1.08 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, -OCH₂CH₃), 0.95 (3H, s, H-18), 0.79 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 206.3 (C-15), 154.3 (C-16), 115.6 (C-17), 100.4 (C-20), 76.2 (C-1), 70.5 (C-14), 67.0 (C-7), 63.7 (-OCH₂CH₃), 58.6 (C-8), 51.1 (C-9), 48.8 (C-5), 43.7 (C-10), 43.7 (C-13), 39.2 (C-3), 34.1 (C-4), 32.3 (C-18), 32.1 (C-12), 30.8 (C-2), 25.8 (C-6), 23.7 (C-11), 20.8 (C-19), 15.5 (-OCH₂CH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **15** 为肾形香茶菜丙素。

化合物 **16**: 白色晶体 (甲醇), EI-MS m/z : 362 $[M]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 6.20, 5.40 (各 1H, s, H-17), 5.50 (1H, s, H-20), 5.13 (1H, s, H-14), 4.73 (1H, dd, $J = 3.7, 1.5$ Hz, H-7), 4.40 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, 1-OH), 3.38 (3H, s, -OCH₃), 0.95 (3H, s, H-18), 0.79 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 206.4 (C-15), 154.4 (C-16), 115.5 (C-17), 102.1 (C-20), 76.1 (C-1), 70.5 (C-14), 67.2 (C-7), 58.6 (C-8), 55.0 (-OCH₃), 51.2 (C-9), 48.8 (C-5), 44.0 (C-10), 43.8 (C-13), 39.2 (C-3), 34.1 (C-4), 32.3 (C-12), 32.1 (C-18), 30.8 (C-2), 25.8 (C-6), 23.6 (C-11), 20.8 (C-19)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **16** 为 kamebacetal A。

化合物 **17**: 黄色粉末, EI-MS m/z : 286 $[M]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 13.83 (1H, s, 5-OH), 7.93 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd, $J = 2.2, 8.3$ Hz, H-6'), 7.30 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.96 (1H, s, H-3), 6.75 (2H, s, H-6, 8); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 182.9 (C-4), 165.9 (C-7), 165.0 (C-2), 163.3 (C-9), 158.6 (C-5), 151.8 (C-3'), 147.9 (C-4'), 123.0 (C-6'), 119.6 (C-1'), 117.0 (C-5'), 114.7 (C-2'), 105.1 (C-10), 104.1 (C-3), 100.0 (C-6), 94.9 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[17-18], 故鉴定化合物 **17** 为木犀草素。

化合物 **18**: 黄色粉末, EI-MS m/z : 316 $[M]^+$ 。

¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 12.74 (1H, s, H-5), 7.53 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.50 (1H, dd, $J = 8.3, 2.2$ Hz, H-6'), 7.02 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.61 (1H, s, H-8), 4.01 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 182.5 (C-4), 164.2 (C-2), 153.9 (C-9), 150.2 (C-7), 149.0 (C-4'), 146.3 (C-5), 145.6 (C-3'), 130.3 (C-6), 123.1 (C-1'), 119.2 (C-6'), 115.7 (C-5'), 113.2 (C-2'), 105.5 (C-10), 102.9 (C-3), 90.6 (C-8), 55.9 (-OCH₃)。以上数据与文献基本一致^[19], 故鉴定化合物 **18** 为胡麻素。

化合物 **19**: 白色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 456 $[M]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.24 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 3.16 (1H, dd, $J = 11.1, 5.0$ Hz, H-3), 2.21 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-18), 1.30 (3H, s, H-27), 1.11 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-23), 0.98 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-30), 0.89 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-29), 0.86 (3H, s, H-25), 0.79 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 180.6 (C-28), 138.6 (C-13), 125.9 (C-12), 78.7 (C-3), 55.7 (C-5), 53.4 (C-18), 48.0 (C-9), 48.0 (C-17), 42.2 (C-14), 39.8 (C-8), 39.8 (C-10), 39.4 (C-19), 39.4 (C-20), 39.0 (C-4), 38.8 (C-1), 37.1 (C-22), 33.3 (C-7), 30.8 (C-21), 28.2 (C-15), 27.8 (C-23), 26.9 (C-2), 24.3 (C-16), 23.4 (C-11), 23.1 (C-27), 20.6 (C-30), 18.5 (C-6), 16.8 (C-26), 16.6 (C-29), 15.4 (C-25), 15.0 (C-24)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **19** 为熊果酸。

化合物 **20**: 针状晶体 (醋酸乙酯), 5%硫酸乙醇溶剂加热显紫红色, 提示为甾体类化合物。EI-MS m/z : 414 $[M]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.36 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6), 3.54 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.85 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-28), 0.82 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-29), 0.69 (1H, s, H-18)。以上数据与文献报道一致^[21], 与 β -谷甾醇对照品对比, 薄层 R_f 值一致, 熔点一致且混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 **20** 为 β -谷甾醇。

化合物 **21**: 无色针晶 (甲醇), 5%硫酸乙醇加热显蓝色。EI-MS m/z : 194 $[M]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.59 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.17 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 7.06 (1H, dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, H-5), 6.81 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-4), 6.31 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 3.89 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 169.8 (C-9), 149.3 (C-3), 148.2 (C-4), 145.7 (C-7), 126.6 (C-1), 122.8 (C-6), 115.3 (C-5),

114.7 (C-2), 110.5 (C-8), 55.2 (-OCH₃)。以上数据和文献报道基本一致^[22-23], 故鉴定化合物 **21** 为阿魏酸。

化合物 **22**: 浅黄色粉末, FeCl₃ 反应呈阳性。EI-MS *m/z*: 164 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 9.79 (1H, s, H-9), 7.38 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2), 7.36 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.9 Hz, H-5), 7.02 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-4), 6.68 (1H, s, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 191.0 (C-9), 152.1 (C-4), 150.9 (C-7), 146.2 (C-3), 130.9 (C-1), 125.3 (C-6), 116.4 (C-2), 115.9 (C-5), 115.0 (C-8)。以上数据和文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **22** 为 3, 4-二羟基桂皮醛。

化合物 **23**: 淡黄色针晶 (甲醇), 5%硫酸乙醇显黄色。EI-MS *m/z*: 145 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 13.38 (1H, s, -NH), 10.28 (1H, s, CH=O), 8.73 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-4), 8.20 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, H-2), 7.55 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-7), 7.34 (2H, dqd, *J* = 14.7, 7.2, 1.1 Hz, H-5, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 185.2 (C-CH=O), 138.4 (C-7a), 138.1 (C-2), 125.6 (C-4a), 124.2 (C-4), 122.9 (C-5), 122.3 (C-6), 119.9 (C-3), 112.9 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **23** 为 3-吡啶甲醛。

化合物 **24**: 白色粉末, 5%的硫酸乙醇显紫红色。EI-MS *m/z*: 270 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.35 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.26 (26H, m, 13×-CH₂), 0.88 (3H, t, *J* = 6.8 Hz, H-17)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **24** 为十七烷酸。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第66卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [2] Sashida Y, Ogawa K, Yamanouchi S, *et al*. Triterpenoids from callus tissue of *Actinidia polygama* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(2): 377-384.
- [3] Jiang B, Han Q B, Wei X, *et al*. Triterpenoids from *Isodon adenanthus* [J]. *Acta Bot Yunnan*, 2002, 24(5): 663-666.
- [4] 袁珂, 朱建鑫, 张耀, 等. 猫儿参化学成分研究 [J]. *中草药*, 2008, 39(4): 505-507.
- [5] 王永学, 陈正跃, 邱培勇, 等. 大叶香茶菜中的三萜化学成分分析 [J]. *新乡医学院学报*, 2008, 25(6): 550-552.
- [6] 肖艳华, 张爱莲, 张国林. 尼泊尔水东哥的化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2007, 19(6): 978-981.
- [7] 张启伟, 张永欣, 张颖, 等. 滨蒿化学成分的研究 [J]. *中国中药杂志*, 2002, 27(3): 5202-5204.
- [8] 谭俊杰, 谭昌恒, 陈伊蕾, 等. 肾茶化学成分的研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2009, 21(4): 608-611.
- [9] 王琼, 鞠鹏, 王易芬, 等. 锥序蜜心果中的三萜成分 [J]. *云南植物研究*, 2008, 30(1): 121-124.
- [10] 李路军, 杜鹏, 张鹏, 等. 榕叶冬青叶的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2013, 44(5): 519-523.
- [11] 张宁, 李春, 伊小龙. 尾叶香茶菜化学成分研究 [J]. *中草药*, 1998, 21(7): 347-349.
- [12] 李继成, 刘晨江, 安新宗, 等. 鄂西香茶菜素的结构 [J]. *云南植物研究*, 1984, 6(4): 453-456.
- [13] Sun H D, Lin Z W, Niu F D, *et al*. Cytotoxic diterpenoids from *Isodon megathyrsus* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(10): 1424-1429.
- [14] Yoshio T, Teruyoshi I, Tetsuro F, *et al*. Ent-Kaurenoids from *Rabdosia umbrosa* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(6): 1691-1694.
- [15] 王先荣, 王兆全, 董金广, 等. 肾形香茶菜甲素、乙素和丙素的化学结构 [J]. *植物学报*, 1986, 28(3): 292-298.
- [16] 王瀚, 丁兰, 刘国安, 等. 拟缺香茶菜二萜成分及细胞毒活性研究 [J]. *西北师范大学学报: 自然科学版*, 2005, 41(5): 54-57.
- [17] Shi K L, Wang Y Q, Jiang Q, *et al*. Chemical Constituents of *Gentianella azurea* [J]. *Chin J Nat Med*, 2010, 8(6): 425-428.
- [18] 邵泽艳, 赵娜夏, 夏广萍, 等. 芫花醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. *现代药物与临床*, 2013, 28(3): 278-281.
- [19] 丁兰, 王瀚, 刘国安, 等. 拟缺香茶菜化学成分研究 [J]. *西北师范大学学报: 自然科学版*, 2005, 41(1): 58-60.
- [20] 胡旭佳, 何红平, 孔令义, 等. 光叶绣线菊中的三萜及甾体化合物的研究 [J]. *中草药*, 2008, 39(5): 677-678.
- [21] Ma B, Liu S K, Xie Y Y, *et al*. Flavonol Glycosides and Triterpenes from the leaves of *Uncaria rhynchophylla* (Miq.) Jacks [J]. *Asian J Tradit Med*, 2009, 4(3): 85-91.
- [22] 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.
- [23] 邢亚超, 汤迎湛, 潘英, 等. 新疆阿魏树脂的化学成分研究 [J]. *现代药物与临床*, 2013, 28(1): 11-13.
- [24] 赵沛基, 珠娜, 沈月毛. 滑桃树种壳化学成分的鉴定 [J]. *中国药物化学*, 2004, 14(5): 287-290.
- [25] Fan W Q, Xiong M X, Ma Z, *et al*. Chemical constituents of *Alternanthera philoxeroides* [J]. *Chin J Nat Med*, 2008, 6(2): 112-115.
- [26] 路芳, 巴晓雨, 何永志. 仙鹤草的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(5): 851-855.