

尾叶香茶菜化学成分的研究

吴月霞, 张伟, 李继成*, 杨丽嘉, 刘娜

郑州大学药学院, 河南 郑州 450052

摘要: 目的 研究尾叶香茶菜 *Rabdosia excisa* 的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱法进行分离和纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从尾叶香茶菜中分离鉴定了 15 个化合物, 分别为山香三萜二烯酸 (1)、 α -香树脂醇棕榈酸酯 (2)、豆甾醇 (3)、 β -谷甾醇 (4)、棕榈酸 (5)、熊果酸 (6)、1 α , 6, 11 β , 15 β -四乙酰基-6, 7-断裂-7, 20-内酯-对映-贝壳杉-16-烯 (7)、2 α , 3 α -二羟基乌苏-12-烯-28-酸 (8)、马斯里酸 (9)、2 α , 3 α , 19-三羟基-12-烯-28-乌索酸 (10)、毛叶香茶菜素 E (11)、6 β , 11 α , 15 α -三羟基-6, 7 断裂-6, 20-环氧 2-1 α , 7-内酯-对映-贝壳杉-16-烯 (12)、对映-7 α , 20-环氧-贝壳杉烷-16-烯-1 α , 6 β , 7 β , 14 β , 15 β -五醇-1-*O*-葡萄糖吡喃糖苷 (13)、冬凌草甲素 (14)、胡萝卜苷 (15)。结论 除了化合物 3、5、6、14、15 外, 其余化合物均为首次从尾叶香茶菜中发现。

关键词: 尾叶香茶菜; 山香三萜二烯酸; α -香树脂醇棕榈酸酯; 豆甾醇; 冬凌草甲素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)12-2402-05

Chemical constituents in *Rabdosia excisa*

WU Yue-xia, ZHANG Wei, LI Ji-cheng, YANG Li-jia, LIU Na

College of Pharmacy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

Abstract: **Objective** To research the chemical constituents of *Rabdosia excisa*. **Methods** Compounds were separated and purified by silica gel column chromatography and their structures were determined by spectroscopic method. **Results** Fifteen compounds isolated from the leaves of this plant were identified as: hyptadienic acid (1), α -amyrin palmitate (2), stigmasterol (3), β -sitosterol (4), palmitic acid (5), ursolic acid (6), 1 α , 6, 11 β , 15 β -tetraacetoy-6, 7-seco-7, 20-olide-*ent*-kaur-16-en (7), 2 α , 3 α -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid (8), maslinic acid (9), 2 α , 3 α , 19-trihydroxy-urs-12-en-28-oic acid (10), maoyecrystal E (11); 6 β , 11 α , 15 α -trihydroxy-6, 7-seco-6, 20-epoxy-1 α , 7-olide-*ent*-kaur-6-en, epinodosinol (12), enmenol-glucoside (13), oridonol (14), and daucosterol (15). **Conclusion** All the constituents are found in *R. excisa* for the first time except constituents 3, 5, 6, 14, and 15.

Key words: *Rabdosia excisa* (Maxim.) Hara; hyptadienic acid; α -amyrin palmitate; stigmasterol; oridonol

尾叶香茶菜 *Rabdosia excisa* (Maxim.) Hara 系唇形科罗勒亚科香茶菜属多年生草本植物, 广泛分布于我国东北, 日本, 朝鲜及俄罗斯远东地区^[1]。民间用其全草入药, 具有清热解毒、活血破瘀、抗菌消炎、保肝抗癌等作用^[2]。本课题组对产自河南省鲁山县地区的该种植物进行研究, 从尾叶香茶菜粗提物的石油醚和醋酸乙酯部分分离了 15 个化合物, 并通过各种波谱技术进行了结构鉴定, 分别为山香三萜二烯酸 (hyptadienic acid, 1)、 α -香树脂醇棕榈酸酯 (α -amyrin palmitate, 2)、豆甾醇 (stigmasterol, 3)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 4)、棕榈酸 (palmitic acid, 5)、熊果酸 (ursolic acid, 6)、1 α , 6, 11 β , 15 β -四乙酰基-6, 7-断裂-7, 20-内酯-对映-贝壳

杉-16-烯 (1 α , 6, 11 β , 15 β -tetraacetoy-6, 7-seco-7, 20-olide-*ent*-kaur-16-en, 7)、2 α , 3 α -二羟基乌苏-12-烯-28-酸 (2 α , 3 α -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid, 8)、马斯里酸 (maslinic acid, 9)、2 α , 3 α , 19-三羟基-12-烯-28-乌索酸 (2 α , 3 α , 19-trihydroxy-urs-12-en-28-oic acid, 10)、毛叶香茶菜素 E (maoyecrystal E, 11)、6 β , 11 α , 15 α -三羟基-6, 7 断裂-6, 20-环氧 2-1 α , 7-内酯-对映-贝壳杉-16-烯 (6 β , 11 α , 15 α -trihydroxy-6, 7-seco-6, 20-epoxy-1 α , 7-olide-*ent*-kaur-16-en, 12)、对映-7 α , 20-环氧-贝壳杉烷-16-烯-1 α , 6 β , 7 β , 14 β , 15 β -五醇-1-*O*-葡萄糖吡喃糖苷 (enmenol-glucoside, 13)、冬凌草甲素 (oridonol, 14)、胡萝卜苷 (daucosterol, 15)。除了化合物 3、5、6、14、

收稿日期: 2011-04-25

基金项目: 河南省基础与前沿技术研究计划项目 (102300410006)

*通讯作者 李继成 Tel: (0371)66658855 13937117106 E-mail: lijicheng@zzu.edu.cn

15 外, 其余化合物均为首次从尾叶香茶菜中发现。

1 仪器与材料

1.1 材料

尾叶香茶菜 *Rabdosia excise* (Maxim.) Hara 叶子, 2009 年 8 月采自河南省鲁山县, 放置阴凉处自然晾干。原植物由郑州大学药学院李继成教授和河南中医学院董诚明副教授鉴定, 标本保存于郑州大学药学院标本馆。

1.2 仪器

DPX—400 超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker Avance); 控温型 XT4A 显微熔点测定仪 (北京科仪电光仪器厂); 柱色谱用硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱用硅胶 (GF₂₅₄) 由青岛海洋化工厂生产。

2 提取与分离

尾叶香茶菜干叶 1.3 kg, 用 95% 乙醇回流提取 2 次, 每次 1.5 h, 减压浓缩得浸膏, 将浸膏用甲醇溶解, 加活性炭脱色。脱色后的溶液减压浓缩除去甲醇, 用 500 mL 水分散浸膏, 再分别用石油醚和醋酸乙酯萃取。浓缩石油醚和醋酸乙酯萃取液, 得到橙黄色萃取物。分别将萃取物用甲醇溶解, 200~300 目硅胶拌样, 进行柱色谱分离, 以石油醚-丙酮 (9.5:0.5→5:5), 进行梯度洗脱, 石油醚部位得到化合物 1~5, 醋酸乙酯部位得到化合物 6~15。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末 (丙酮); mp 208~210 °C; Libermann-Burchard 反应显阳性; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.84 (3H, s), 0.94 (3H, s), 1.02 (3H, s), 1.14 (3H, s), 1.22 (3H, s), 1.36 (3H, s), 0.96 (3H, d, *J* = 5.6 Hz, CH₃-30), 4.12 (1H, ABd, *J* = 12.0 Hz, H-1a), 4.18 (1H, ABd, *J* = 12.0 Hz, H-1b), 5.27 (1H, br s, H-12), 5.39 (1H, br s, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 60.2 (C-1), 155.7 (C-2), 133.3 (C-3), 41.4 (C-4), 63.1 (C-5), 17.1 (C-6), 34.1 (C-7), 41.6 (C-8), 41.7 (C-9), 50.4 (C-10), 26.1 (C-11), 128.1 (C-12), 138.9 (C-13), 41.8 (C-14), 29.3 (C-15), 26.5 (C-16), 47.4 (C-17), 53.8 (C-18), 72.3 (C-19), 43.0 (C-20), 26.3 (C-21), 37.6 (C-22), 29.5 (C-23), 21.0 (C-24), 18.3 (C-25), 18.1 (C-26), 25.5 (C-27), 178.3 (C-28), 26.3 (C-29), 15.7 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 1 为山香三萜二烯酸。

化合物 2: 白色粉末 (石油醚); mp 75~76 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.80 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.87 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.91 (3H,

s), 0.98 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.07 (3H, s), 4.50 (1H, dd, *J* = 5.6, 6.8 Hz, H-3), 5.12 (1H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 38.5 (C-1), 25.2 (C-2), 80.6 (C-3), 37.7 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 32.9 (C-7), 40.0 (C-8), 47.6 (C-9), 36.8 (C-10), 23.2 (C-11), 124.3 (C-12), 139.6 (C-13), 42.1 (C-14), 23.7 (C-15), 26.6 (C-16), 33.7 (C-17), 59.0 (C-18), 39.7 (C-19), 39.6 (C-20), 31.3 (C-21), 41.6 (C-22), 28.1 (C-23), 16.9 (C-24), 15.6 (C-25), 16.9 (C-26), 23.2 (C-27), 28.7 (C-28), 17.5 (C-29), 21.3 (C-30), 173.6 (C-1'), 34.9 (C-2'), 31.9 (C-3'), 29.2~19.7 (C-4'~13'), 28.1 (C-14'), 22.6 (C-15'), 14.0 (C-16')。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 2 为 α-香树脂醇棕榈酸酯

化合物 3: 无色针状结晶 (石油醚-醋酸乙酯); mp 167~169 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.35 (1H, d, *J* = 5.1 Hz, H-6), 5.15 (1H, dd, *J* = 15.2, 8.6 Hz, H-22), 5.02 (1H, dd, *J* = 15.2, 8.6 Hz, H-23), 3.53 (1H, ddd, *J* = 15.9, 10.9, 4.6 Hz, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 37.3 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.8 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.2 (C-11), 40.5 (C-12), 42.5 (C-13), 56.9 (C-14), 24.4 (C-15), 28.9 (C-16), 55.9 (C-17), 12.1 (C-18), 19.4 (C-19), 42.5 (C-20), 21.1 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.3 (C-24), 31.8 (C-25), 25.4 (C-26), 19.0 (C-27), 24.6 (C-28), 12.3 (C-29)。经与文献报道对照^[5], 鉴定化合物 3 为豆甾醇。

化合物 4: 白色粉末 (石油醚-丙酮); mp 145~146 °C; 易溶于石油醚、氯仿、醋酸乙酯、丙酮等; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.37 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, H-6), 3.63 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, s, CH₃-19), 0.95 (3H, d, *J* = 4.6 Hz, CH₃-21), 0.87 (3H, t, *J* = 6.0 Hz, CH₃-29), 0.84 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, CH₃-27), 0.70 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, CH₃-26), 0.63 (3H, s, CH₃-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 37.3 (C-1), 29.2 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.7 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 45.8 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.1 (C-17), 11.9 (C-18), 19.4 (C-19), 40.4 (C-20), 19.8 (C-21), 138.3 (C-22), 129.2 (C-23), 51.3 (C-24), 33.9 (C-25), 19.0 (C-26), 23.1 (C-27), 26.1 (C-28), 12.3 (C-29)。以上数据与文献报

道一致^[6], 鉴定化合物 **4** 为 β -谷甾醇。

化合物 **5**: 白色粉末 (石油醚-丙酮), 香草醛-浓硫酸反应显淡紫色; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.33 (2H, t, $J = 7.6$ Hz), 1.65 (2H, m), 0.91 (3H, t, $J = 7.2$ Hz)。波谱数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为棕榈酸。

化合物 **6**: 白色粉末 (丙酮); mp 261~263 °C; Libermann-Burchard 反应显阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.68 (3H, s), 0.75 (3H, d, $J = 13.2$ Hz), 0.82 (3H, d, $J = 6.4$ Hz), 0.85 (3H, s), 0.87 (3H, s), 0.91 (3H, s), 1.04 (3H, s), 2.51 (1H, m, H-18), 4.30 (1H, br s, H-3), 5.13 (1H, s, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 38.9 (C-1), 28.7 (C-2), 77.3 (C-3), 39.2 (C-4), 55.3 (C-5), 18.5 (C-6), 33.1 (C-7), 39.8 (C-8), 47.5 (C-9), 37.0 (C-10), 23.7 (C-11), 125.0 (C-12), 138.7 (C-13), 42.1 (C-14), 28.7 (C-15), 23.7 (C-16), 47.3 (C-17), 52.8 (C-18), 39.3 (C-19), 39.2 (C-20), 30.9 (C-21), 37.0 (C-22), 28.7 (C-23), 15.7 (C-24), 16.4 (C-25), 17.4 (C-26), 23.7 (C-27), 178.7 (C-28), 17.4 (C-29), 21.5 (C-30)。数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为熊果酸。

化合物 **7**: 针状结晶 (石油醚-丙酮); mp 230~232 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.61 (1H, t, $J = 2.5$ Hz, H-15 α), 5.22 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, CH_2 -17a), 5.02 (1H, s, CH_2 -17b), 4.86 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-11 α), 4.79, 4.30 (2H, ABd, $J = 11.9$ Hz, CH_2 -20), 4.65 (1H, dd, $J = 11.5, 3.3$ Hz, H-1 β), 4.43, 4.22 (2H, dd, $J = 12.6, 5.7$ Hz, CH_2 -6), 3.26 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-9 β), 2.84 (1H, m, H-12 α), 2.54 (1H, s, H-5 β), 2.26 (1H, m, H-14 α), 2.26, 2.09, 2.04, 1.99 (各 3H, s, 4 $\times$ -OAc), 1.92 (1H, d, $J = 13.1$ Hz, H-2a), 1.61 (1H, m, H-2b), 1.70 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-14b), 1.42 (1H, dt, $J = 17.5, 8.6$ Hz, H-3a), 1.21 (1H, dd, $J = 13.1, 9.2$ Hz, H-3b), 1.05 (3H, s, CH_3 -18), 0.96 (3H, s, CH_3 -19); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 76.4 (C-1), 23.3 (C-2), 39.9 (C-3), 34.0 (C-4), 48.9 (C-5), 62.1 (C-6), 172.3 (C-7), 50.6 (C-8), 39.0 (C-9), 43.0 (C-10), 68.4 (C-11), 40.1 (C-12), 34.9 (C-13), 31.0 (C-14), 82.9 (C-15), 153.3 (C-16), 111.4 (C-17), 34.0 (C-18), 23.8 (C-19), 66.4 (C-20), OAc: 170.5, 169.6, 169.5, 168.9, 21.3, 21.2, 21.1, 21.1, 20.9。以上波谱数据与文献基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 1 α , 6, 11 β , 15 β -四乙酰基-6, 7-断裂-7, 20-内酯-对映-贝壳杉-16-烯。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇); mp 270~272 °C; Libermann-Burchard 反应显阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{acetone}-d_6$) δ : 5.24 (1H, s, H-12), 3.93 (1H, d, $J = 10.9$ Hz, H-2 β), 3.31 (1H, s, H-3 β), 2.24 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-18), 1.14 (3H, s), 1.08 (3H, s), 0.99 (3H, s), 0.98 (3H, s), 0.89 (3H, d, $J = 6.5$ Hz), 0.85 (3H, s), 0.83 (3H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{acetone}-d_6$) δ : 39.7 (C-1), 65.4 (C-2), 78.5 (C-3), 38.9 (C-4), 47.4 (C-5), 17.8 (C-6), 32.95 (C-7), 36.7 (C-9), 37.9 (C-10), 24.1 (C-11), 125.3 (C-12), 138.5 (C-13), 42.0 (C-14), 27.8 (C-15), 23.1 (C-16), 47.9 (C-17), 52.9 (C-18), 39.7 (C-19), 38.1 (C-20), 30.6 (C-21), 37.0 (C-22), 30.5 (C-23), 23.3 (C-24), 16.0 (C-25), 16.7 (C-26), 20.6 (C-27), 177.8 (C-28), 16.9 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 2 α , 3 α -二羟基乌苏-12-烯-28-酸。

化合物 **9**: 白色粉末状固体 (丙酮), Libermann-Burchard 反应显阳性, 说明可能为三萜类化合物, 不饱和度为 7。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{acetone}-d_6$) δ : 5.25 (1H, s, H-12), 3.65 (1H, m, H-2 α), 3.48 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3 β), 1.18 (3H, s), 1.02 (3H, s), 1.00 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.92 (3H, s), 0.82 (3H, s), 0.81 (3H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{acetone}-d_6$) δ : 47.6 (C-1), 68.0 (C-2), 83.1 (C-3), 39.3 (C-4), 55.3 (C-5), 18.2 (C-6), 33.6 (C-7), 38.9 (C-8), 48.0 (C-9), 38.0 (C-10), 23.3 (C-11), 122.0 (C-12), 144.1 (C-13), 41.7 (C-14), 27.5 (C-15), 22.9 (C-16), 46.7 (C-17), 41.3 (C-18), 45.9 (C-19), 30.4 (C-20), 34.2 (C-21), 33.2 (C-22), 29.3 (C-23), 16.8 (C-24), 16.5 (C-25), 25.4 (C-27), 177.9 (C-28), 32.7 (C-29), 22.9 (C-30)。上述数据与文献报道一致^[11], 鉴定化合物 **9** 的结构为马斯里酸。

化合物 **10**: 白色粉末 (氯仿); mp 268~270 °C; Libermann-Burchard 反应阳性; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{acetone}-d_6$) δ : 5.30 (1H, br s, H-12), 3.93 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-2 α), 3.33 (2H, d, $J = 5.6$ Hz, H-3 α), 2.64 (1H, td, $J = 13.3, 4.6$ Hz, H-18), 1.36 (3H, s), 1.22 (3H, s), 1.00 (3H, s), 0.98 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.77 (d, $J = 11.6$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{acetone}-d_6$) δ : 41.7 (C-1), 65.40 (C-2), 78.6 (C-3), 39.9 (C-4), 48.0 (C-5), 18.0 (C-6), 32.9 (C-7), 41.4 (C-8), 47.4 (C-9), 38.0 (C-10), 23.8 (C-11), 127.9 (C-12), 138.8 (C-13), 42.2 (C-14), 26.4 (C-15), 26.1 (C-16), 48.0 (C-17), 53.6 (C-18), 72.4 (C-19), 42.5

(C-20), 25.5 (C-21), 37.6 (C-22), 29.4 (C-23), 16.5 (C-24), 15.9 (C-25), 15.7 (C-26), 23.4 (C-27), 178.3 (C-28), 26.4 (C-29), 15.6 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 2 α , 3 α , 19-三羟基-12-烯-28-乌索酸。

化合物 **11**: 无色针状结晶 (氯仿); 易溶于氯仿、丙酮等溶剂; mp 250~252 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.08 (1H, s, H-17a), 5.57 (1H, s, H-17b), 5.13 (1H, dd, J = 9.9, 5.1 Hz, H-1 β), 4.94 (1H, d, J = 12.4 Hz, H-20a), 4.38 (1H, d, J = 12.4 Hz, H-20b), 3.97 (1H, dd, J = 17.9, 10.0 Hz, H-14 α), 3.75 (2H, br s, CH₂-6), 3.10 (1H, dd, J = 9.5, 4.7 Hz, H-13 α), 2.67 (1H, ddd, J = 13.8, 9.5, 7.2 Hz, H-12 α), 2.62 (1H, dd, J = 4.8, 12.0 Hz, H-14 β), 2.55 (1H, dd, J = 9.2 Hz, 14.2 Hz, H-12 β), 2.04 (3H, s, -OAc), 1.96 (1H, d, J = 12.7 Hz, H-5 β), 1.88 (2H, m, H-2 β , 12 α), 1.35~1.27 (2H, m, CH₂-3), 1.07 (3H, s, CH₃-18), 0.88 (3H, s, CH₃-19); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 76.4 (C-1), 24.3 (C-2), 39.2 (C-3), 33.9 (C-4), 52.8 (C-5), 59.7 (C-6), 170.2 (C-7), 58.0 (C-8), 46.6 (C-9), 44.2 (C-10), 65.9 (C-11), 41.6 (C-12), 34.2 (C-13), 29.3 (C-14), 200.7 (C-15), 149.6 (C-16), 119.8 (C-17), 33.8 (C-18), 23.9 (C-19), 67.5 (C-20), OAc: 169.72, 21.5。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为毛叶香茶菜素 E。

化合物 **12**: 无色针状结晶 (石油醚-丙酮); 易溶于氯仿、丙酮、甲醇等有机溶剂; mp 240~242 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.26 (1H, s, H-6 α), 5.17, 5.16 (2H, s, CH₂-17), 4.96 (1H, t, J = 2.7 Hz, H-15 β), 4.70 (1H, dd, J = 11.4, 6.1 Hz, H-1 β), 4.16 (1H, m, H-11 β), 3.90, 3.82 (2H, ABd, J = 8.9 Hz, CH₂-20), 1.05 (3H, s, CH₃-18), 1.00 (3H, s, CH₃-19); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 77.1 (C-1), 23.4 (C-2), 36.5 (C-3), 31.1 (C-4), 50.1 (C-5), 107.8 (C-6), 175.6 (C-7), 53.6 (C-8), 45.1 (C-9), 52.5 (C-10), 62.4 (C-11), 44.0 (C-12), 37.5 (C-13), 35.0 (C-14), 76.2 (C-15), 156.6 (C-16), 101.5 (C-17), 31.9 (C-18), 22.0 (C-19), 72.4 (C-20)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为 6 β , 11 α , 15 α -三羟基-6, 7 断裂-6, 20-环氧-1 α , 7-内酯-对映-贝壳杉-16-烯。

化合物 **13**: 无色针状结晶 (氯仿-甲醇); 溶于丙酮、甲醇等有机溶剂; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.15 (1H, s, H-17a), 5.12 (1H, d, J = 2.3

Hz, H-17b), 4.89 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-14 α), 4.54 (1H, s, H-6 α), 4.33 (1H, d, J = 10.3 Hz, H-20a), 4.03 (1H, d, J = 10.3 Hz, H-20b), 4.28 (1H, d, J = 7.7 Hz, Glu 端基), 3.60 (1H, t, J = 8.0 Hz, H-1 β), 1.11 (3H, s, H-18), 0.99 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 83.7 (C-1), 27.5 (C-2), 38.3 (C-3), 32.9 (C-4), 57.6 (C-5), 72.1 (C-6), 98.4 (C-7), 52.5 (C-8), 44.6 (C-9), 40.7 (C-10), 17.8 (C-11), 31.9 (C-12), 45.6 (C-13), 74.2 (C-14), 70.2 (C-15), 159.1 (C-16), 108.3 (C-17), 31.6 (C-18), 20.6 (C-19), 61.4 (C-20), 103.3 (C-1'), 74.4 (C-2'), 77.1 (C-3'), 70.8 (C-4'), 76.3 (C-5'), 63.0 (C-6')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为对映-7 α , 20-环氧-贝壳杉烷-16-烯-1 α , 6 β , 7 β , 14 β , 15 β -五醇-1-*O*-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物 **14**: 无色针状结晶 (氯仿-甲醇); mp 248~250 °C; 易溶于丙酮、甲醇等有机溶剂, ¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ : 6.21, 5.51 (2H, s, CH₂-17), 6.03~5.99 (2H, br s, OH), 5.21 (1H, s, H-14 α), 4.24, 3.98 (2H, ABd, J = 10.2, 1.4 Hz, CH₂-20), 3.50 (1H, t, J = 5.0 Hz, H-1 β), 3.01 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-6), 1.09 (3H, s, H-18), 1.06 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ : 74.0 (C-1), 30.4 (C-2), 38.7 (C-3), 33.4 (C-4), 60.0 (C-5), 72.9 (C-6), 97.4 (C-7), 62.9 (C-8), 54.0 (C-9), 41.1 (C-10), 21.4 (C-11), 30.8 (C-12), 43.3 (C-13), 72.73 (C-14), 208.2 (C-15), 152.7 (C-16), 118.2 (C-17), 32.4 (C-18), 19.6 (C-19), 62.20 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为冬凌草甲素。

化合物 **15**: 白色粉末 (丙酮); mp 290~292 °C; 微溶于丙酮、甲醇, 易溶于吡啶, 15%浓硫酸乙醇显紫红色, 与胡萝卜苷对照品进行 TLC 共薄层, 在多种溶剂系统中 R_f 值均相同, 鉴定化合物 **15** 为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 那微, 鲍建材, 刘刚, 等. 中药尾叶香茶菜研究现状及药用前景展望 [J]. 人参研究, 2006(1): 13-17.
- [2] 吴征镒, 李锡文. 论唇形科的进化与分布 [J]. 云南植物研究, 1982, 4(2): 97-118.
- [3] 白素平, 刘振岭, 杨振华, 等. 毛叶香茶菜化学成分研究 [J]. 新乡医学院学报, 2005, 22(2): 80-82.
- [4] 吴弢, 程志红, 刘和平, 等. 中药枸骨叶脂溶性化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(19): 1460-1462.

- [5] 瞿江媛, 王梦月, 王春明, 等. 玉簪抗炎活性部位及化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(2): 217-221.
- [6] 阮汉利, 周雪峰, 张勇慧, 等. 湖北大戟中的鞣质类成分 [J]. 中草药, 2006, 37(12): 1782-1784.
- [7] 肖昌钱, 翁林佳, 张相宜, 等. 水菖蒲的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(10): 1463-1465.
- [8] 王建忠, 王锋鹏. 细锥香茶菜的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1998, 10(3): 15-19.
- [9] 丁 兰, 王 玮, 汪 涛, 等. 甘肃产蓝萼香茶菜二萜化学成分研究 [J]. 广西植物, 2008, 28(2): 265-268.
- [10] 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.
- [11] 吴晓萍. 小叶榕叶的活性成分及质量标准研究 [D]. 广州: 广州中医药大学, 2007.
- [12] 任风芝, 栾新慧, 屈会化, 等. 紫株叶的化学成分研究 (II) [J]. 中国药理学杂志, 2001, 36(7): 445-447.
- [13] Han Q B, Zhang J X, Shen Y H, *et al.* Diterpenoids from *Isodon japonicus* [J]. *Chin J Nat Med*, 2003, 1(1): 16-20.
- [14] 丁 兰, 景宏伟, 王 涛, 等. 甘肃产毛叶香茶菜二萜成分及其化感潜能评估 [J]. 西北师范大学学报: 自然科学版, 2010, 46(2): 88-93.
- [15] 严小红, 郭跃伟. 马蹄参化学成分的研究 [J]. 中草药, 2004, 35(2): 125-127.
- [16] 确 生, 赵玉英, 周 勇, 等. 藏药小叶毛球莖中对映-贝壳杉烯型二萜类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(12): 1523-1526.

《中草药》杂志 2012 年征订启事

《中草药》杂志是由中国药学会和天津药物研究院共同主办的国家级期刊, 月刊, 国内外公开发刊。

本刊创刊于 1970 年 1 月, 2011 年荣获“第二届中国出版政府奖”(国家新闻出版行业最高奖), 曾荣获中国期刊方阵“双奖期刊”、第二届国家期刊奖(中国期刊界最高奖)、第三届国家期刊奖提名奖、中国精品科技期刊、“新中国 60 年有影响力的期刊”, 2004—2010 年连续 6 年荣获“百种中国杰出学术期刊”。本刊为中国中文核心期刊、中国科技核心期刊。多年来一直入选“CA 千刊表”, 并被美国《国际药文摘》(IPA)、荷兰《医学文摘》(EM)、波兰《哥白尼索引》(IC)、英国《质谱学通报(增补)》(MSB-S)、荷兰《斯高帕斯数据库》(Scopus)、日本科学技术振兴机构中国文献数据库(JST)、英国皇家化学学会系列文摘(RSC)、美国《乌利希期刊指南》(Ulrich PD)、美国剑桥科学文摘社(CSA)数据库、英国《国际农业与生物科学研究中心》(CABI)等国际著名检索系统收录。

本刊主要报道中草药化学成分; 药剂工艺、生药炮制、产品质量、检验方法; 药理实验和临床观察; 药用动、植物的饲养、栽培、药材资源调查等方面的研究论文, 并辟有中药现代化论坛、综述、短文、新产品、企业介绍、学术动态和信息等栏目。

承蒙广大作者、读者的厚爱 and 大力支持, 本刊稿源十分丰富。为了缩短出版周期, 增加信息量, 2011 年本刊扩版为 208 页, 定价 35.00 元。国内邮发代号: 6—77, 国外代号: M221。请到当地邮局订阅。

本刊已正式开通网上在线投稿系统。欢迎投稿、欢迎订阅!

编辑部地址: 天津市南开区鞍山西道 308 号 邮 编: 300193

电 话: (022) 27474913 23006821 传 真: (022) 23006821

电子信箱: zcy@tiprpress.com 网 址: www.中草药杂志社.中国; www.tiprpress.com