

理肺散化学成分研究

邓芳叶^{1,2}, 王国才^{1,2}, 王春华^{1,2}, 叶文才^{1,2*}

1. 暨南大学药学院 中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632

2. 暨南大学 中药药效物质基础及创新药物研究广东省高校重点实验室, 广东 广州 510632

摘要: 目的 研究理肺散原植物攀援耳草 *Hedyotis scandens* 的化学成分。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20 及 RP-HPLC 等色谱技术对理肺散的化学成分进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定化合物结构。结果 从理肺散的醋酸乙酯部位分离得到了 13 个化合物, 分别鉴定为齐墩果酸(1)、2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸(2)、2 α , 3 β , 24-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸(3)、2 α , 3 β -二羟基-12-烯-28-乌苏酸(4)、2 α , 3 β , 19 α -三羟基-12-烯-28-乌苏酸(5)、白桦酸(6)、山柰酚-3-*O*- β -D-葡萄糖苷(7)、槲皮素(8)、芹菜素(9)、芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(10)、木犀草素(11)、木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(12)和胡萝卜苷(13)。结论 化合物 1~13 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 理肺散; 攀援耳草; 茜草科; 2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸; 2 α , 3 β -二羟基-12-烯-28-乌苏酸; 白桦酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)05-0861-05

Chemical constituents from whole herb of *Hedyotis scandens*

DENG Fang-ye^{1,2}, WANG Guo-cai^{1,2}, WANG Chun-hua^{1,2}, YE Wen-cai^{1,2}

1. Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

2. Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of TCM and New Drugs Research, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the whole herb of *Hedyotis scandens*. **Methods** The chemical constituents were isolated and identified by column chromatography on silica gel, ODS, Sephadex LH-20, as well as RP-HPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Thirteen compounds were isolated from *H. scandens* and structures were identified as oleanolic acid (1), 2 α , 3 α , 24-trihydroxy-olea-12-en-28-oic acid (2), 2 α , 3 β , 24-trihydroxy-olea-12-en-28-oic acid (3), 2 α , 3 β -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid (4), 2 α , 3 β , 19 α -trihydroxy-urs-12-en-28-oic acid (5), betulinic acid (6), kaempferol-3-*O*- β -D-glucoside (7), quercetin (8), apigenin (9), apigenin-7-*O*- β -D-glucoside (10), luteolin (11), luteolin-7-*O*- β -D-glucoside (12), and daucosterol (13), respectively. **Conclusion** Compounds 1—13 are isolated from *H. scandens* for the first time.

Key words: whole herb of *Hedyotis scandens* Roxb.; *Hedyotis scandens* Roxb.; Rubiaceae; 2 α , 3 α , 24-trihydroxy-olea-12-en-28-oic acid; 2 α , 3 β -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid; betulinic acid

理肺散是茜草科(Rubiaceae)耳草属植物攀援耳草 *Hedyotis scandens* Roxb. 的全株, 又名接骨丹、凉喉茶、老人拐棍等, 具有清热、消炎、接骨生肌等功效。其主要分布在热带、亚热带地区, 在我国主要分布在云南、广东、广西等地, 为少数民族常用中药, 主要用来治疗肺炎、支气管炎、肺结核等^[1]。到目前为止, 国内外对理肺散的化学研究很少, 仅报道了 4 个化合物^[2]。为了进一步研究其活性物质,

本课题组对理肺散成分进行了系统的化学成分研究。从理肺散 95%乙醇提取物的醋酸乙酯部位分离得到了 13 个化合物, 分别鉴定为齐墩果酸(oleanolic acid, 1)、2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸(2 α , 3 α , 24-trihydroxy-olea-12-en-28-oic acid, 2)、2 α , 3 β , 24-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸(2 α , 3 β , 24-trihydroxy-olea-12-en-28-oic acid, 3)、2 α , 3 β -二羟基-12-烯-28-乌苏酸(2 α , 3 β -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid, 4)、

收稿日期: 2011-12-28

作者简介: 邓芳叶(1986—), 女, 硕士生, 研究方向为中药及天然药物活性成分研究。Tel: (020)85223553

*通讯作者 叶文才 E-mail: chywc@yahoo.com.cn

2 α , 3 β , 19 α -三羟基-12-烯-28-乌苏酸 (2 α , 3 β , 19 α -trihydroxy-urs-12-en-28-oic acid, **5**)、白桦酸 (betulinic acid, **6**)、山柰酚 3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -D-glucoside, **7**)、槲皮素 (quercetin, **8**)、芹菜素 (apigenin, **9**)、芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (apigenin-7-*O*- β -D-glucoside, **10**)、木犀草素 (luteolin, **11**)、木犀草素 7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (luteolin-7-*O*- β -D-glucoside, **12**) 和胡萝卜苷 (daucosterol, **13**)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

X—5 型显微熔点测定仪 (北京泰克仪器公司); Jasco FT/IR—480 Plus Fourier Transform 红外光谱仪 (日本分光株式会社); Jasco V—550 紫外/可见光谱仪 (日本分光株式会社); Bruker AV—400 MHz 核磁共振仪, TMS 为内标 (德国 Bruker 公司); Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪 (美国 Thermo 公司); Dionex 分析型高效液相色谱仪 (美国 Dionex 公司); Cosmosil C-18 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m); Varian 制备型高效液相色谱仪 (美国 Varian 公司); 柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工厂); 硅胶 GF₂₅₄ 薄层预制板 (烟台化学工业研究所); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); ODS 柱色谱材料 (德国 Merck 公司); 所用试剂为分析纯和色谱纯。

理肺散于 2009 年 10 月采自云南省丽江市, 由暨南大学药学院周光雄教授鉴定为攀援耳草 *Hedyotis scandens* Roxb. 的全株。生药标本 (编号 20091027) 存于暨南大学药学院。

2 提取与分离

理肺散 9.0 kg, 用 95% 乙醇渗漉提取, 提取液减压浓缩至无醇味, 得到总浸膏 (380 g)。加适量水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 分别得到石油醚部位 (106 g)、醋酸乙酯部位 (157 g) 和正丁醇部位 (46 g)。醋酸乙酯部位 120 g, 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (100: 0 $\rightarrow$ 70: 30) 梯度洗脱得到 9 个馏份 (Fr. 1~9)。Fr. 2 经反复硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇洗脱得到化合物 **1** (50 mg) 和 **6** (35 mg)。Fr. 4 经过硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (100: 0 $\rightarrow$ 8: 2) 梯度洗脱, 再经 ODS、Sephadex LH-20 及制备 HPLC 分离纯化, 得到化合物 **2** (15 mg)、**3** (40 mg)、**4** (20 mg) 和 **13** (40 mg)。Fr. 5 和 Fr. 6 分别经 Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 柱色谱及制备 HPLC 分离纯化得到化合物 **5** (10

mg)、**7** (10 mg)、**8** (12 mg)、**9** (6 mg)、**10** (11 mg)、**11** (35 mg) 和 **12** (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (氯仿), mp 308~310 $^{\circ}$ C; 香草醛-浓硫酸反应显紫红色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 205.6 (3.0); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 447, 2 943, 1 696, 1 472, 1 032; ESI-MS m/z : 935 [2M+Na]⁺。¹H-NMR (300 MHz, C₅D₅N) δ : 5.51 (1H, brs, H-12), 3.45 (1H, m, H-3), 3.32 (1H, m, H-18), 1.29, 1.25, 1.04, 1.04, 1.02, 0.96, 0.91 (各 3H, s, 7 $\times$ -CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, C₅D₅N) δ : 38.9 (C-1), 28.3 (C-2), 78.1 (C-3), 39.8 (C-4), 55.8 (C-5), 18.8 (C-6), 33.2 (C-7), 39.4 (C-8), 48.1 (C-9), 37.4 (C-10), 23.7 (C-11), 122.6 (C-12), 144.8 (C-13), 42.2 (C-14), 28.1 (C-15), 23.8 (C-16), 46.7 (C-17), 42.0 (C-18), 46.5 (C-19), 31.0 (C-20), 34.2 (C-21), 33.2 (C-22), 28.8 (C-23), 16.5 (C-24), 15.5 (C-25), 17.4 (C-26), 26.2 (C-27), 180.2 (C-28), 33.3 (C-29), 23.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[3-4], 故鉴定化合物 **1** 为齐墩果酸。

化合物 **2**: 黄白色粉末 (氯仿), mp 224~227 $^{\circ}$ C; 香草醛-浓硫酸反应显紫红色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 205.6 (3.4), 253.8 (2.1); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 2 946, 1 698, 1 475, 1 032; ESI-MS m/z : 999 [2M+Na]⁺。¹H-NMR (300 MHz, C₅D₅N) δ : 5.46 (1H, t, J = 3.2 Hz, H-12), 4.58 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-3 β), 4.44 (1H, brd, J = 9.0 Hz, H-2 β), 4.11 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-24a), 3.82 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-24b), 1.68, 1.19, 1.02, 1.01, 0.99, 0.92 (各 3H, s, 6 $\times$ -CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, C₅D₅N) δ : 43.0 (C-1), 66.2 (C-2), 74.2 (C-3), 45.2 (C-4), 49.5 (C-5), 18.9 (C-6), 33.7 (C-7), 40.0 (C-8), 48.2 (C-9), 38.6 (C-10), 24.1 (C-11), 122.5 (C-12), 144.8 (C-13), 42.1 (C-14), 28.2 (C-15), 23.7 (C-16), 46.6 (C-17), 42.0 (C-18), 46.4 (C-19), 30.9 (C-20), 34.2 (C-21), 33.2 (C-22), 17.0 (C-23), 65.2 (C-24), 17.4 (C-25), 23.8 (C-26), 26.1 (C-27), 180.2 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为 2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸。

化合物 **3**: 淡黄白色粉末 (氯仿), mp 188~190 $^{\circ}$ C; 香草醛-浓硫酸反应显紫红色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 205.6 (3.6); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 2 924, 1 698, 1 541, 1 456, 698; ESI-MS m/z : 487 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 5.45 (1H, s, H-12), 4.44 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-2 β), 3.56 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3 α), 1.58, 1.25,

1.00, 0.98, 0.97, 0.94 (各 3H, s, $6\times\text{-CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 48.5 (C-1), 68.9 (C-2), 86.0 (C-3), 44.3 (C-4), 56.8 (C-5), 19.5 (C-6), 33.8 (C-7), 40.1 (C-8), 48.3 (C-9), 38.7 (C-10), 24.1 (C-11), 122.1 (C-12), 145.1 (C-13), 42.5 (C-14), 28.6 (C-15), 23.9 (C-16), 47.0 (C-17), 42.3 (C-18), 47.0 (C-19), 31.3 (C-20), 34.5 (C-21), 33.6 (C-22), 24.1 (C-23), 66.0 (C-24), 17.5 (C-25), 17.6 (C-26), 26.4 (C-27), 180.5 (C-28), 33.5 (C-29), 24.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 $2\alpha, 3\beta, 24$ -三羟基-12-烯-28-齐墩果酸。

化合物 **4**: 白色粉末 (氯仿), mp 255~257 °C; 香草醛-浓硫酸反应显紫红色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 205.4 (2.8); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 2 941, 1 698, 1 541, 1 456; ESI-MS m/z : 495 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.48 (1H, t, $J = 3.2$ Hz, H-12), 4.29 (1H, m, H-2 β), 3.40 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-3 α), 2.62 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-18), 1.28, 1.21, 1.08, 1.05, 0.99 (各 3H, s, $5\times\text{-CH}_3$), 1.01 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, H-30), 0.96 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 47.4 (C-1), 67.9 (C-2), 83.2 (C-3), 39.2 (C-4), 55.2 (C-5), 18.2 (C-6), 32.8 (C-7), 39.4 (C-8), 47.4 (C-9), 37.2 (C-10), 23.1 (C-11), 124.9 (C-12), 138.6 (C-13), 41.9 (C-14), 28.0 (C-15), 24.2 (C-16), 47.3 (C-17), 52.9 (C-18), 38.8 (C-19), 38.7 (C-20), 30.4 (C-21), 36.8 (C-22), 28.4 (C-23), 16.3 (C-24), 16.8 (C-25), 17.0 (C-26), 23.2 (C-27), 179.2 (C-28), 16.8 (C-29), 20.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 $2\alpha, 3\beta$ -二羟基-12-烯-28-乌苏酸。

化合物 **5**: 白色粉末 (氯仿), mp 222~224 °C; 香草醛-浓硫酸反应显紫红色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 205.4 (2.6); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 394, 2 935, 1 687, 1 457, 1 384, 1 233, 1 157, 1 049; ESI-MS m/z : 999 $[\text{2M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.58 (1H, brs, H-12), 4.13 (1H, m, H-2), 3.38 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 3.05 (1H, s, H-18), 1.71, 1.44, 1.27 (各 3H, s, $3\times\text{-CH}_3$), 1.12 (3H, d, $J = 8.4$ Hz, H-30), 1.11, 1.08, 1.02 (各 3H, s, $3\times\text{-CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 48.2 (C-1), 68.5 (C-2), 83.8 (C-3), 38.4 (C-4), 55.9 (C-5), 18.8 (C-6), 33.4 (C-7), 40.4 (C-8), 47.8 (C-9), 39.7 (C-10), 24.0 (C-11), 127.9 (C-12), 139.9 (C-13), 42.3 (C-14), 29.2 (C-15), 26.3 (C-16), 47.7 (C-17), 54.5 (C-18), 72.6 (C-19), 42.1 (C-20), 27.0 (C-21), 38.4 (C-22),

29.2 (C-23), 16.7 (C-24), 16.8 (C-25), 17.5 (C-26), 24.5 (C-27), 180.5 (C-28), 26.8 (C-29), 17.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 $2\alpha, 3\beta, 19\alpha$ -三羟基-12-烯-28-乌苏酸。

化合物 **6**: 白色针晶 (甲醇), mp 249~251 °C; 香草醛-浓硫酸反应显紫红色 (TLC)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 205.2 (3.8); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 442, 2 942, 1 685, 1 455, 1 033; ESI-MS m/z : 479 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 4.95 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-29b), 4.77 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-29a), 2.63 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-19), 1.80, 1.23, 1.07, 1.06, 1.01, 0.83 (各 3H, s, $6\times\text{-CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 38.9 (C-1), 28.0 (C-2), 77.7 (C-3), 39.2 (C-4), 55.6 (C-5), 18.4 (C-6), 34.5 (C-7), 40.8 (C-8), 50.6 (C-9), 37.3 (C-10), 20.8 (C-11), 25.7 (C-12), 38.2 (C-13), 42.5 (C-14), 30.8 (C-15), 32.5 (C-16), 56.3 (C-17), 47.4 (C-18), 49.4 (C-19), 151.0 (C-20), 29.9 (C-21), 37.2 (C-22), 28.0 (C-23), 16.1 (C-24), 16.2 (C-25), 16.2 (C-26), 14.5 (C-27), 178.4 (C-28), 109.6 (C-29), 19.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **6** 为白桦酸。

化合物 **7**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 176~178 °C; 香草醛-浓硫酸反应显黄色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 205.8 (3.4), 266.2 (2.6), 346.0 (2.5); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 386, 1 654, 1 607, 1 508, 1 360, 1 178, 1 066, 581; ESI-MS m/z : 447 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.05 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6), 5.23 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.19~3.71 (5H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 179.5 (C-4), 166.1 (C-7), 163.1 (C-5), 161.6 (C-4'), 159.1 (C-9), 158.5 (C-2), 135.5 (C-3), 132.3 (C-2'), 132.3 (C-6'), 122.8 (C-1'), 116.1 (C-3'), 116.1 (C-5'), 105.7 (C-10), 104.2 (C-1''), 100.0 (C-6), 94.8 (C-8), 78.4 (C-5''), 78.1 (C-3''), 75.8 (C-2''), 71.4 (C-4''), 62.7 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末 (甲醇), mp 311~312 °C; 香草醛-浓硫酸反应显亮黄色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 205.6 (3.2), 254.8 (2.3), 367.4 (2.1); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 408, 1 613, 1 521, 1 383, 1 263, 1 168; ESI-MS m/z : 301 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300

MHz, DMSO- d_6) δ : 12.47 (1H, s, -OH), 7.66 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J = 8.7, 2.4$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5'), 6.43 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 175.8 (C-4), 164.0 (C-7), 160.7 (C-9), 156.1 (C-5), 147.7 (C-4'), 146.8 (C-2), 145.1 (C-3'), 135.7 (C-3), 121.9 (C-1'), 120.0 (C-6'), 115.7 (C-5'), 115.1 (C-2'), 103.0 (C-10), 98.3 (C-6), 93.4 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为槲皮素。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末 (甲醇), mp 347~348 °C; 香草醛-浓硫酸反应显亮黄色 (TLC)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 206.6 (3.6), 268.2 (2.4), 332.2 (2.5); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 289, 1 653, 1 507, 1 354, 1 244, 1 177, 669; ESI-MS m/z : 269 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.91 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.7 (C-4), 164.3 (C-2), 163.7 (C-5), 161.4 (C-4'), 161.2 (C-7), 157.3 (C-9), 128.5 (C-2'), 128.5 (C-6'), 121.1 (C-1'), 116.0 (C-3'), 116.0 (C-5'), 103.6 (C-10), 102.8 (C-3), 98.9 (C-6), 94.0 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为芹菜素。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), mp 180~182 °C; 香草醛-浓硫酸反应显黄色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 206.6 (3.8), 268.0 (2.7), 334.6 (2.8); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 420, 1 654, 1 608, 1 498, 1 179, 1 074, 836; ESI-MS m/z : 431 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.96 (1H, s, -OH), 10.43 (1H, s, -OH), 7.96 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.83 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.44 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 5.07 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1"), 3.15~3.80 (5H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.0 (C-4), 164.3 (C-2), 163.0 (C-5), 161.4 (C-4'), 161.1 (C-7), 156.9 (C-9), 128.6 (C-2'), 128.6 (C-6'), 121.0 (C-1'), 116.0 (C-3'), 116.0 (C-5'), 105.4 (C-10), 103.1 (C-3), 99.6 (C-6), 99.5 (C-1"), 94.9 (C-8), 77.2 (C-5"), 76.4 (C-3"), 73.1 (C-2"), 69.6 (C-4"), 60.6 (C-6")。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为芹菜素-7- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇), mp 329~330 °C; 香草醛-浓硫酸反应显亮黄色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 207.6

(3.4), 253.6 (2.4), 346.8 (2.5); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 421, 1 654, 1 611, 1 507, 1 366, 1 267, 1 164, 1 121, 1 032, 839; ESI-MS m/z : 285 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.96 (1H, s, -OH), 7.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.40 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.6 (C-4), 164.1 (C-7), 163.9 (C-2), 161.5 (C-9), 157.3 (C-5), 149.7 (C-4'), 145.7 (C-3'), 121.5 (C-1'), 118.9 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.3 (C-2'), 103.7 (C-10), 102.8 (C-3), 98.8 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **11** 为木犀草素。

化合物 **12**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 285~287 °C; 香草醛-浓硫酸反应显亮黄色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 206.4 (2.9), 254.6 (2.1), 348.6 (2.0); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 444, 1 657, 1 607, 1 498, 1 263, 1 177, 1 077, 839, 629; ESI-MS m/z : 447 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.97 (1H, s, -OH), 7.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.43 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.74 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.08 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1"), 3.17~3.73 (5H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 181.9 (C-4), 164.5 (C-2), 163.0 (C-7), 161.2 (C-5), 157.0 (C-9), 150.0 (C-4'), 145.8 (C-3'), 121.4 (C-1'), 119.2 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.6 (C-2'), 105.4 (C-10), 103.2 (C-3), 99.6 (C-6), 94.8 (C-8), 100.0 (C-1"), 77.2 (C-3"), 76.4 (C-5"), 73.2 (C-2"), 69.6 (C-4"), 60.7 (C-6")。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **12** 为木犀草素-7- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **13**: 白色粉末 (氯仿), mp 280~282 °C, TLC 的 R_f 值、显色行为与胡萝卜苷对照品一致, 且与对照品混合熔点不变, 故鉴定化合物 **13** 为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 中国药材公司. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [2] Jabbar A, Akhteruzzaman S M, Rashid M A. Constituents of *Hedyotis scandens* [J]. *Fitoterapia*, 1996, 67(3): 278-279.
- [3] Kamiya K, Yoshioka K, Saiki Y, et al. Triterpenoids and flavonoids from *Paeonia lactiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(1): 141-144.

- [4] 卢汝梅, 扬长水, 韦建华. 荔枝草化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 859-862.
- [5] Qi J, Hu Z F, Liu Z J, et al. Triterpenes from *Prunella vulgaris* [J]. *Chin J Nat Med*, 2009, 7(6): 421-424.
- [6] 李文武, 李伯刚, 丁力生, 等. 细锥香茶菜化学成分的研究 [J]. 植物学报, 1998, 40(5): 461-465.
- [7] 王进义, 张国林, 程东亮, 等. 中药金樱子的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 13(1): 21-23.
- [8] 盖春艳, 孔德云, 王曙光. 夏枯草化学成分研究 [J]. 中国医药工业杂志, 2010, 41(8): 580-582.
- [9] 王宇杰, 孙启时. 金钱草的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(6): 357-359.
- [10] 王 勇, 王 英, 王国才, 等. 舞草的学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(5): 357-358.
- [11] 郭 峰, 梁俏丽, 闵知大. 地胆草中黄酮成分的研究 [J]. 中草药, 2002, 33(4): 303-304.

2012 海峡两岸暨 CSNR 全国第十届中药及天然药物资源学术研讨会通知 (第 2 轮)

为了促进中药及天然药物资源科学利用与可持续发展, 由中国自然学会天然药物资源专业委员会、中国药材 GAP 研究促进会 (香港) 和甘肃省人民政府共同主办的“2012 海峡两岸暨 CSNR 全国第十届中药及天然药物资源学术研讨会”拟定于 2012 年 8 月 14~18 日在甘肃省兰州市召开。

一、会议时间: 2012 年 8 月 14 日全天报到, 8 月 15~16 日会议学术交流, 8 月 17~18 日赴中药材 GAP 基地考察。

二、会议地点: 西北宾馆 (兰州军区司令部), 甘肃省兰州市南昌路 289 号。

三、会议日程: (1) 8 月 14 日晚 19:30, 召开大会预备会。(2) 8 月 15 日上午, 大会开幕式、特邀报告; 下午大会报告。(3) 8 月 16 日上午, 分会场报告; 下午分会场报告及大会闭幕式。(4) 8 月 17、18 日 GAP 基地考察。

四、学术研讨会主题及分会场

(1) 会议主题: 中药及天然药物资源的科学利用与可持续发展—甘肃陇药资源研究及中医药文化产业论坛
(2) 分会场

第一分会场: 中药及天然药物资源调查研究与保护

交流内容: 1、中药及天然药物资源调查研究; 2、中药及天然药物资源保护

第二分会场: 中药材规范化生产 (GAP) 与中药资源科学利用

交流内容: 1、中药材规范化生产 (GAP); 2、中药及天然药物资源化学与科学利用

第三分会场: 中医药文化产业与中药资源学科建设

交流内容: 1、中医药文化传播与产业化; 2、中药及天然药物资源学科建设与人才培养

五、会议注册费: 1、会议注册费: 1 000 元/人 (研究生凭有效学生证 500 元/人), 包括会务费、材料费及会议期间餐费。费用由南京中医药大学开具事业单位收据。请于 6 月 30 日前汇入以下账户:

账号户名: 南京中医药大学 开户行: 南京市工商银行汉中门支行

账 号: 4301010109001027264 汇款用途请注明: “2012 资源学会研讨会”

六、会议重要事项提示: (1) 论文及摘要报送 6 月 30 日截止。论文将收载入本次大会论文集, 如作者同意, 将择优推荐至《中国现代中药》杂志并优先录用。论文集将被中国知网全文收录。(2) 代表回执报名 6 月 30 日截止。(3) 大会报告和分会场交流的代表请将 PPT 电子稿 7 月 10 日发至会务组。(4) 8 月 14 日全天报到。

七、会务组联系方式

联系地址: 江苏省南京仙林大学城仙林大道 138 号 (邮政编码: 210046)

南京中医药大学药学院 CSNR 天然药物资源专业委员会办公室

Tel: (025)85811519 (025)85811514 Fax: (025)85811524

联系人: 单鸣秋 15951802806 严 辉 13512537853 E-mail: tryw2010@126.com

会议通知将在天津中草药杂志社网站 (www.tiprpress.com; www. 中草药杂志社. 中国) 上全文发布。

CSNR 天然药物资源专业委员会
中国药材 GAP 研究促进会 (香港)