

黄花香茶菜地下部分化学成分及生物活性研究

李 雯, 田新雁, 肖朝江, 黄 波, 姜 北*

大理学院药学与化学学院 药物研究所, 云南 大理 671000

摘 要: **目的** 研究黄花香茶菜 *Isodon sculponeatus* 地下部分的化学成分及其生物活性。**方法** 采用 70% 丙酮常温提取, 硅胶、葡聚糖凝胶和反相色谱法分离纯化, 利用现代波谱技术进行结构鉴定; 采用 MTT 法对 70% 丙酮提取物、醋酸乙酯部位、正丁醇部位等进行细胞毒活性测试。**结果** 从黄花香茶菜地下部分醋酸乙酯部位中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 macrophynin E (1)、19-hydroxyferruginol (2)、2 α , 3 α , 24-trihydroxyursa-12, 20(30)-dien-28-oic acid (3)、山香三萜二烯酸 (4)、stigmast-4-en-6 β -ol-3-one (5)、豆甾-3 β , 6 α -二醇 (6)、松柏醛 (7)、邻苯二甲酸二异丁酯 (8)、双 (2-乙基己基) 邻苯二甲酸酯 (9)、正十六烷酸 (10)、3 β -羟基-5 α , 8 α -桥二氧麦角甾-6, 22E-二烯 (11)、胡萝卜苷 (12)、 β -谷甾醇 (13)、熊果酸 (14)。活性研究显示, 70% 丙酮提取物、醋酸乙酯部位对肝癌细胞 SMMC-7721 有一定的抑制活性。**结论** 化合物 1~10 为首次从该种植物中分离得到, 化合物 2、3、5、6、8、9 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 黄花香茶菜; 地下部分; 豆甾-3 β , 6 α -二醇; 邻苯二甲酸二异丁酯; 细胞毒活性

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)09-1091-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.09.005

Chemical constituents from underground parts of *Isodon sculponeatus* and their bioactivities

LI Wen, TIAN Xin-yan, XIAO Chao-jiang, HUANG Bo, JIANG Bei

College of Pharmacy and Chemistry, Dali University, Dali 671000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the underground parts from *Isodon sculponeatus* and their bioactivities. **Methods** The compounds were isolated with 70% acetone by chromatography with silica gel, RP-18, and Sephadex LH-20 columns. The obtained parts were identified by means of spectroscopic methods. The cytotoxic activities of the samples including 70% acetone extract, ethyl acetate (EtOAc) fraction, and butanol fraction were evaluated by MTT method. **Results** From the EtOAc fraction in the underground parts of *I. sculponeata*, fourteen compounds were isolated and identified as macrophynin E (1), 19-hydroxyferruginol (2), 2 α , 3 α , 24-trihydroxyursa-12, 20(30)-dien-28-oic acid (3), hyptadienic acid (4), stigmast-4-en-6 β -ol-3-one (5), stigmastane-3 β , 6 α -diol (6), coniferyl aldehyde (7), 1, 2-benzenedicarboxylic acid bis (2-methylpropyl) ester (8), bis (2-ethylhexyl) phthalate (9), *n*-hexadecanoic acid (10), 5 α , 8 α -ergosta-6, 22E-dien-3 β -ol (11), daucosterol (12), β -sitosterol (13), and ursolic acid (14). **Results** The bioassays indicated that both the 70% acetone extract and EtOAc fraction displayed the moderate cytotoxicities against the liver cancer cell line SMMC-7721. **Conclusion** All the compounds are isolated from the underground parts of *I. sculponeata* for the first time while compounds 1—10 are firstly isolated from this plant, and compounds 2, 3, 5, 6, 8, and 9 are isolated from the plants of *Isodon* (Hara.) for the first time.

Key words: *Isodon sculponeatus* (Vant.) Kudô; underground parts; stigmastane-3 β , 6 α -diol; 1, 2-benzenedicarboxylic acid bis (2-methylpropyl) ester; cytotoxic activities

黄花香茶菜 *Isodon sculponeatus* (Vant.) Kudô, 产自云南、四川、广西西部、陕西南部等地^[1], 其性辛、温, 具利湿、解毒之功效; 全草煎水服可用

收稿日期: 2013-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81060259); 云南省中青年学术技术带头人后备人才项目 (2008PY005); 云南省首批引进海外高层次人才项目 (云组通 [2011] 156 号)

作者简介: 李 雯 (1985—), 女, 新疆石河子人, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: 493466772@qq.com

*通信作者 姜 北 Tel: (0872)2257316 E-mail: dalinorthjiang@163.com

于治疗痢疾,叶捣烂外用可治疗烂脚丫^[2-3]。该植物自20世纪70年代中期便开始进行研究,迄今已分离得到数十个单体成分,主要为对映-贝壳杉烷型二萜类化合物^[4-9],但未见其地下部分的研究报道。本研究从黄花香茶菜地下部分中分离得到14个化合物,分别鉴定为 macrophynin E (1)、19-hydroxyl-ferruginol (2)、2 α , 3 α , 24-trihydroxyursa-12, 20(30)-dien-28-oic acid (3)、山香三萜二烯酸 (hyptadenic acid, 4)、stigmast-4-en-6 β -ol-3-one (5)、豆甾-3 β , 6 α -二醇 (stigmastane-3 β , 6 α -diol, 6)、松柏醛 (coniferyl aldehyde, 7)、邻苯二甲酸二异丁酯 [1, 2-benzenedicarboxylic acid bis (2-methylpropyl) ester, 8]、双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯 [bis (2-ethylhexyl) phthalate, 9]、正十六烷酸 (*n*-hexadecanoic acid, 10)、3 β -羟基-5 α , 8 α -桥二氧麦角甾-6, 22 E -二烯 (5 α , 8 α -ergosta-6, 22 E -dien-3 β -ol, 11)、胡萝卜苷 (daucosterol, 12)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 13)、熊果酸 (ursolic acid, 14)。其中化合物1~10为首次从该植物中分离得到,化合物2、3、5、6、8、9为首次从该属植物中分离得到。同时,对粗提物及多个部位进行了生物活性研究。

1 仪器与材料

VG Auto Spec—3000 质谱仪; Bruker AM—400、Bruker DRX—500、Bruker Avance III—600 型超导核磁共振波谱仪 (Bruker, Karlsruhe, 德国)。柱色谱和薄层色谱所用硅胶均为青岛海洋化工厂生产;反相填充材料 RP₁₈ 为 40~75 μ m, 由日本 Fuji 公司生产; Sephadex LH-20 (Amersham Biosciences, 瑞典); 溶剂均为分析纯。

丝裂霉素 C (Kyowa Hakko Kogyo Co. 有限公司); 四甲基偶氮唑盐 (MTT)、MEM 和平衡盐溶液 PBS (北京欣经科公司); CO₂ 培养箱 (RS Biotech 有限公司); 酶标仪 (BioTek Instruments. Inc.); 白血病细胞株 K562、人肝癌细胞株 SMMC-7721 和人胃腺癌细胞株 SGC-7901 购自中国科学院细胞库。

黄花香茶菜地下部分 2010 年 9 月采自云南大理, 植物样品由大理学院药学院周浓副教授鉴定为黄花香茶菜 *Isodon sculponeatus* (Vant.) Kudô, 标本 (编号 20100915-1b) 存放于大理学院药学院与化学学院姜北教授研究组。

2 提取分离

黄花香茶菜干燥地下部分 8.0 kg, 用 70% 丙酮冷浸提取 6 次, 每次 12 h, 减压浓缩得浸膏。所得

浸膏用水分散, 依次用醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得醋酸乙酯部位 90 g, 正丁醇部分 65 g。醋酸乙酯部位经 200~300 目硅胶柱色谱, 氯仿-丙酮系统梯度洗脱 (1:0、9:1、8:2、7:3、6:4、0:1), 在 TLC 的检测下合并得 11 个组分 (A~K)。A 组分 (氯仿): 大量晶体析出, 重结晶 (石油醚-丙酮) 得到化合物 13 (500 mg)。B 组分 (氯仿-丙酮 9:1) 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯) 分离得 5 个组分 B-1~B-5。B-3 经 RP₁₈ 反相色谱, 40%~100% 甲醇-水洗脱, 得到化合物 10 (9 mg)。B-4 反复经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯洗脱, 得化合物 1 (5 mg)、2 (7 mg)、7 (8 mg)、12 (6 mg)。B-5 反复经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯洗脱, 得化合物 4 (8 mg)、5 (7 mg)。5 个组分剩余部分合并后反复经 Sephadex LH-20 色谱 (氯仿-甲醇 1:1), 得到化合物 6 (8 mg)。C 组分 (氯仿-丙酮 9:1) 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮洗脱, 得 4 个组分 C-1~C-4。C-3 经反复硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮洗脱, 得化合物 8 (19 mg)、9 (8 mg)。C-4 经制备型薄层色谱 (石油醚-丙酮) 得化合物 11 (5 mg)。D 组分 (氯仿-丙酮 9:1) 经 RP₁₈ 反相色谱, 40%~100% 甲醇-水洗脱, 结合重结晶等方法最终得到化合物 14 (30 mg)。H 组分 (氯仿-丙酮 7:3) 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮洗脱, 得组分 H-1~H-3。H-2 反复经 Sephadex LH-20 色谱 (氯仿-甲醇 1:1), 得化合物 3 (3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针状结晶 (丙酮)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.92 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-12), 6.45 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-11), 3.79 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-19 α), 3.47 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-19 β), 3.17~3.19 (1H, m, H-15), 2.89 (1H, dd, J = 13.9, 6.2 Hz, H-7 β), 2.68~2.65 (1H, m, H-7 α), 2.21~2.18 (1H, m, H-6 β), 2.17 (1H, dd, J = 12.7, 7.9 Hz, H-1 α), 1.98 (1H, d, J = 13.3 Hz, H-3 α), 1.57~1.60 (1H, m, H-2 β), 1.56~1.57 (1H, m, H-1 β), 1.54~1.55 (1H, m, H-2 α), 1.38 (1H, d, J = 13.1 Hz, H-5), 1.37 (1H, d, J = 13.0 Hz, H-6 α), 1.35 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-16), 1.34 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-17), 1.10 (3H, s, H-18), 1.18 (3H, s, H-20), 0.98 (1H, dd, J = 13.0, 4.3 Hz, H-3 β); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 19.4 (C-1), 19.1 (C-2), 35.0 (C-3), 38.5 (C-4), 50.4 (C-5), 39.6 (C-6), 29.2 (C-7), 142.7 (C-8), 133.6 (C-9), 37.6 (C-10), 114.4 (C-11), 123.1

(C-12), 130.9 (C-13), 152.0 (C-14), 27.1 (C-15), 20.3 (C-16), 20.3 (C-17), 27.1 (C-18), 65.3 (C-19), 26.7 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **1** 为 macrophynin E。

化合物 **2**: 黄色油状物, EI-MS m/z : 302 $[M]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.05 (1H, s, H-14), 6.39 (1H, s, H-11), 3.87 (1H, d, J = 12.8 Hz, H-19a), 3.12 (1H, m, H-19b), 1.25 (3H, overlapped, 16-CH₃), 1.24 (3H, overlapped, 17-CH₃), 1.15 (3H, s, 20-CH₃), 1.02 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.7 (C-1), 19.0 (C-2), 38.6 (C-3), 35.2 (C-4), 51.5 (C-5), 19.2 (C-6), 30.6 (C-7), 132.0 (C-8), 142.3 (C-9), 37.4 (C-10), 114.8 (C-11), 150.4 (C-12), 133.4 (C-13), 122.6 (C-14), 26.9 (C-15), 22.8 (C-16), 22.7 (C-17), 25.9 (C-18), 65.3 (C-19), 27.2 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **2** 为 19-hydroxyferruginol。

化合物 **3**: 白色粉末, ¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 5.51 (1H, brs, H-12), 4.85 (1H, s, H-30a), 4.80 (1H, s, H-30b), 4.68 (1H, brs, H-2), 4.51 (1H, d, J = 11.4 Hz, H-3), 4.18 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-24a), 3.88 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-24b), 1.76 (3H, s, 27-CH₃), 1.13 (3H, s, 23-CH₃), 1.12 (3H, d, J = 6.9 Hz, 29-CH₃), 1.06 (3H, s, 25-CH₃), 1.04 (3H, s, 26-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 42.9 (C-1), 66.7 (C-2), 74.4 (C-3), 45.7 (C-4), 48.7 (C-5), 19.1 (C-6), 34.3 (C-7), 40.6 (C-8), 48.5 (C-9), 39.0 (C-10), 24.3 (C-11), 126.6 (C-12), 139.3 (C-13), 43.0 (C-14), 29.0 (C-15), 25.3 (C-16), 45.7 (C-17), 55.7 (C-18), 38.1 (C-19), 154.2 (C-20), 33.1 (C-21), 40.2 (C-22), 24.0 (C-23), 66.7 (C-24), 17.6 (C-25), 17.8 (C-26), 24.0 (C-27), 179.6 (C-28), 17.0 (C-29), 105.2 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物为 2 α , 3 α , 24-trihydroxyursa-12, 20(30)-dien-28-oic acid。

化合物 **4**: 白色粉末, EI-MS m/z : 470 $[M]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.41 (1H, brs, J = 7.6 Hz, H-3), 5.35 (1H, s, H-12), 4.20 (2H, m, H-1), 1.32 (3H, s, 27-CH₃), 1.28 (3H, s, 29-CH₃), 1.13 (3H, s, 25-CH₃), 1.12 (3H, s, 24-CH₃), 1.08 (3H, overlapped, 30-CH₃), 1.04 (3H, s, 23-CH₃), 0.94 (3H, s, 26-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 61.1 (C-1), 157.3 (C-2), 134.0 (C-3), 42.0 (C-4), 64.1 (C-5), 18.0 (C-6), 35.0 (C-7), 42.4 (C-8), 42.8 (C-9), 51.4 (C-10), 26.8

(C-11), 128.5 (C-12), 140.7 (C-13), 42.4 (C-14), 30.1 (C-15), 27.5 (C-16), 48.7 (C-17), 55.2 (C-18), 73.0 (C-19), 44.1 (C-20), 26.2 (C-21), 38.9 (C-22), 30.6 (C-23), 21.6 (C-24), 18.5 (C-25), 17.6 (C-26), 25.7 (C-27), 181.2 (C-28), 27.4 (C-29), 16.7 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **4** 为山香三萜二烯酸。

化合物 **5**: 无色针晶 (氯仿), EI-MS m/z : 429 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.82 (1H, s, H-4), 4.35 (1H, brs, H-6), 1.38 (3H, s, 19-CH₃), 0.92 (3H, d, J = 6.5 Hz, 21-CH₃), 0.86 (3H, d, J = 3.4 Hz, 29-CH₃), 0.83 (3H, d, J = 7.1 Hz, 26-CH₃), 0.81 (3H, d, J = 6.9 Hz, 27-CH₃), 0.74 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.0 (C-1), 34.2 (C-2), 200.5 (C-3), 126.3 (C-4), 168.4 (C-5), 73.3 (C-6), 38.5 (C-7), 29.7 (C-8), 53.5 (C-9), 37.9 (C-10), 20.9 (C-11), 39.7 (C-12), 42.0 (C-13), 56.0 (C-14), 24.1 (C-15), 29.1 (C-16), 55.8 (C-17), 12.0 (C-18), 19.5 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 33.8 (C-22), 26.4 (C-23), 45.7 (C-24), 29.2 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **5** 为 stigmast-4-en-6 β -ol-3-one。

化合物 **6**: 无色针晶 (氯仿)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.52 (1H, m, H-3), 3.40 (1H, m, H-6), 0.84 (3H, d, J = 6.4 Hz, 19-CH₃), 0.77 (3H, t, J = 7.5 Hz, 21-CH₃), 0.76 (3H, d, J = 6.9 Hz, 26-CH₃), 0.75 (3H, s, 27-CH₃), 0.74 (3H, d, J = 7.2 Hz, 29-CH₃), 0.58 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.3 (C-1), 32.2 (C-2), 71.3 (C-3), 41.7 (C-4), 56.2 (C-5), 29.7 (C-6), 69.6 (C-7), 34.3 (C-8), 53.8 (C-9), 36.2 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.6 (C-13), 51.6 (C-14), 23.1 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 12.1 (C-18), 13.5 (C-19), 36.3 (C-20), 19.0 (C-21), 33.8 (C-22), 24.2 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.9 (C-26), 18.7 (C-27), 23.0 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **6** 为豆甾-3 β , 6 α -二醇。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末, EI-MS m/z : 178 $[M]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.62 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-3'), 7.37 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-1'), 7.10 (1H, dd, J = 1.7, 8.2 Hz, H-6), 7.04 (1H, s, H-2), 6.93 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.56 (1H, dd, J = 7.8, 15.8 Hz, H-2'), 3.92 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz,

CDCl_3) δ : 126.4 (C-1), 109.4 (C-2), 148.9 (C-3), 147.0 (C-4), 114.9 (C-5), 124.0 (C-6), 153.1 (C-1'), 126.4 (C-2'), 193.6 (C-3'), 56.0 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为松柏醛。

化合物 **8**: 红色无定形粉末, EI-MS m/z : 279 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.75 (2H, dd, $J = 3.3, 5.7$ Hz, H-3, 6), 7.65 (2H, dd, $J = 3.3, 5.7$ Hz, H-4, 5), 4.05 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-1'), 0.90 (3H, s, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 133.3 (C-1, 2), 129.6 (C-3, 6), 131.9 (C-4, 5), 167.9 (2 $\times$ C-1 α), 72.1 (2 $\times$ C-1'), 28.4 (2 $\times$ C-2'), 19.3 (2 $\times$ C-3'), 19.3 (2 $\times$ C-1'')。以上数据与文献基本一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为邻苯二甲酸二异丁酯。

化合物 **9**: 无色油状物, EI-MS m/z : 391 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.71 (2H, m, H-3, 6), 7.53 (2H, m, H-4, 5), 4.21 (4H, m, 2 $\times$ H-1'), 1.68 (2H, m, 2 $\times$ H-2'), 1.33 (16H, brs, 2 $\times$ H-3', 4', 5', 1''), 0.91 (12H, overlapped, 2 $\times$ 6', 2''-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 133.0 (C-1, 2), 128.9 (C-3, 6), 131.0 (C-4, 5), 167.7 (2 $\times$ C-1 α), 68.5 (2 $\times$ C-1'), 38.7 (2 $\times$ C-2'), 30.3 (2 $\times$ C-3'), 29.0 (2 $\times$ C-4'), 23.5 (2 $\times$ C-5'), 14.7 (2 $\times$ C-6'), 24.0 (2 $\times$ C-1''), 11.0 (2 $\times$ C-2'')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为双 (2-乙基己基)-邻苯二甲酸酯。

化合物 **10**: 无色油状物, EI-MS m/z : 256 $[\text{M}]^+$, 227, 213, 199, 185, 171, 73。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.29 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.60 (2H, m, H-3), 1.28 (24H, 12 $\times$ -CH₂), 0.87 (3H, s, 16-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为正十六烷酸。

化合物 **11**: 白色结晶 (氯仿)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.50 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 6.24 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 5.22 (1H, dd, $J = 7.5, 14.6$ Hz, H-23), 5.13 (1H, dd, $J = 7.9, 14.7$ Hz, H-22), 3.95 (1H, m, H-3 α), 0.99 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 21-CH₃), 0.91 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, 28-CH₃), 0.88 (3H, s, 19-CH₃), 0.83 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, 26-CH₃), 0.82 (3H, s, 18-CH₃), 0.81 (3H, d, $J = 2.3$ Hz, 27-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 34.6 (C-1), 30.1 (C-2), 66.4 (C-3), 36.9 (C-4), 82.1 (C-5), 135.4 (C-6), 130.7 (C-7), 79.4 (C-8), 51.0 (C-9), 36.9 (C-10), 20.6 (C-11), 39.3 (C-12), 44.5 (C-13), 51.7 (C-14), 23.4 (C-15), 28.6 (C-16), 56.1 (C-17), 12.8 (C-18), 18.1

(C-19), 39.7 (C-20), 20.8 (C-21), 135.1 (C-22), 132.2 (C-23), 42.7 (C-24), 33.0 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.5 (C-28)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **11** 为 3 β -羟基-5 α , 8 α -桥二氧麦角甾-6, 22 E -二烯。

化合物 **12**: 白色粉末, 难溶于水和一般有机溶剂, 较易溶于吡啶。与胡萝卜苷对照品共薄层, 在多种溶剂系统中 R_f 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 **12** 为胡萝卜苷。

化合物 **13**: 无色针状结晶 (丙酮), 与 β -谷甾醇对照品共薄层, 在多种溶剂系统中 R_f 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 **13** 为 β -谷甾醇。

化合物 **14**: 无色结晶 (甲醇), EI-MS m/z : 456 $[\text{M}]^+$, 438, 410, 248, 203, 189, 175, 147, 133。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.21 (1H, t, $J = 2.6$ Hz, H-12), 3.59 (1H, dd, $J = 5.7, 11.3$ Hz, H-3), 1.11, 0.96, 0.89, 0.77, 0.75 (各 3H, s, 5 $\times$ -CH₃), 0.95 (3H, d, $J = 3.7$ Hz, 29-CH₃), 0.87 (3H, d, $J = 5.2$ Hz, 30-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **14** 为熊果酸。

4 生物活性筛选

采用 MTT 法测试了黄花香茶菜地下部分 70% 丙酮提取物、醋酸乙酯部位、正丁醇部位对白血病细胞 K562、胃癌细胞 SGC-7901、肝癌细胞 SMMC-7721 的抑制活性; 以丝裂霉素 C 为阳性对照, DMSO 溶剂为空白对照; 实验具体操作参照文献方法^[22]进行。结果表明, 70% 丙酮提取物、醋酸乙酯部位对肝癌细胞株 SMMC-7721 有一定的抑制活性, 其 IC_{50} 值分别为 45.0 与 48.0 $\mu\text{g/mL}$ (阳性对照 IC_{50} 值为 5.0 $\mu\text{g/mL}$); 其余各实验样品对上述 3 种肿瘤细胞均无显著抑制作用。

5 讨论

本研究首次对黄花香茶菜的地下部分进行了系统的化学成分及生物活性研究。与之前地上部分的研究结果相比较, 发现地上部分多是贝壳杉烷型二萜, 而地下部分木质化程度较高、提取率较低、所含化学成分种类复杂, 其中甾体化合物占据了较大比例, 但除 β -谷甾醇量稍高外, 其余成分的量均很低, 未见有特点的主成分存在。由此可见该植物以地上部分入药, 地下部分未见药用记载有一定的道理。

志谢: 本研究得到了中国科学院昆明植物研究所孙汉董院士、黎胜红研究员的悉心帮助; 中国热

带农业科学院热带生物技术研究戴好富研究员在活性研究方面所给予的大力支持。

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] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 (下册) [M]. 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1996.
- [3] 云南省药材公司. 云南中药资源名录 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [4] 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [5] 王先荣, 王兆金, 董金广. 黄花香茶菜的新二萜化合物 [J]. 中草药, 1982, 13(11): 11-12.
- [6] Sun H D, Lin Z W, Miname Y, et al. Structures of sculponeatin A, B, and C, three new diterpenoids having unique acet al structures from *Rabdosia sculponeata* [J]. *Heterocycles*, 1986, 24(1): 1-4.
- [7] 杨明惠, 姜 北, 赵勤实, 等. 黄花香茶菜的二萜成分研究 [J]. 中草药, 2001, 32(5): 397-399.
- [8] Jiang B, Hou A J, Li M L, et al. Cytotoxic ent-kaurane diterpenoids from *Isodon sculponeata* [J]. *Planta Med*, 2002, 68: 921-925.
- [9] Jiang B, Mei S X, Zhao A H, et al. Diterpenoids from *Isodon sculponeatus* [J]. *Chin J Chem*, 2002, 20: 887-890.
- [10] Qin S, Chen S H, Guo Y W, et al. Diterpenoids of *Isodon macrophylla* [J]. *Helv Chim Acta*, 2007, 90: 2041-2046.
- [11] Cambie R C, Cox R E, David S. Phenolic diterpenoids of *Podocarpus ferrugineus* and other *Podocarps* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(2): 333-336.
- [12] Wang Z J, Zhao Y Y, Wang B, et al. A new phenylpropanoid and triterpenoids from *Prunella vulgaris* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2000, 9(3): 128-130.
- [13] 杨秀伟, 赵 静. 蓝萼香茶菜化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(6): 490-493.
- [14] Khong P W, Lewis K G. Acetyl migration in urs-12-ene-3 α , 24-diol [J]. *Aust J Chem*, 1975, 28(1): 201-206.
- [15] 殷帅文, 何旭梅, 王斌贵, 等. 白头树化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2008, 16(1): 46-50.
- [16] Herath H M T B, Dassanayake R S, Priyadrshani A M A, et al. Isoflavonoids and a pterocarpan from *gliricidia* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(1): 117-119.
- [17] 张晓琦, 殷志琦, 叶文才. 赤芝子实体化学成分的研究 [J]. 中草药, 2005, 36(11): 1601-1602.
- [18] 苏 奎, 龚 敏, 周 静, 等. 胆木叶化学成分研究 [J]. 石河子大学学报: 自然科学版, 2011, 28(6): 757-760.
- [19] 许文清, 龚小见, 周 欣, 等. 马兰化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1056-1060.
- [20] 姜 北, 赵勤实, 彭丽艳, 等. 雪茶化学成分研究 [J]. 云南植物研究, 2002, 24(4): 525-530.
- [21] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 (第七分册): 核磁共振波谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [22] 胡力飞, 梅文莉, 易克贤, 等. 剑麻提取物的细胞毒活性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(5): 907-908.