

红波罗花的化学成分研究

魏振桥, 沈子东, 杜庆瑶, 陈 红, 沈云亨*

第二军医大学药学院, 上海 200433

摘要: 目的 对红波罗花 *Incarvillea delavayi* 全草的化学成分进行研究。方法 采用 90%乙醇进行回流提取, 通过各种色谱技术对各部位进行分离, 以各种光谱分析技术对分离化合物的结构进行鉴定。结果 从红波罗花 90%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 结构类型包括单萜生物碱、环己乙醇、三萜类等, 分别鉴定为 5-羟乙基-6-羟基-3-甲基苯并呋喃 (1)、cleroindicin B (2)、3,4,5-三甲氧基苯甲酸乙酯 (3)、3,4,5-三甲氧基苯甲酸甲酯 (4)、6-羟基苯并二氢呋喃 (5)、2-(4'-乙氧基苯基)-乙醇 (6)、tecomine (7)、(+)-epidihydrotecomanine (8)、5-hydroxy skytanthine (9)、 δ -skytanthine (10)、isoincarvilline (11)、mairine B (12)、coelobillardierine (13)、3 β -乙酰基齐墩果酸 (14)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为波罗花醇 A; 化合物 3~6、9~11、13 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 红波罗花; 5-羟乙基-6-羟基-3-甲基苯并呋喃; 波罗花醇 A; 3,4,5-三甲氧基苯甲酸乙酯; 3 β -乙酰基齐墩果酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)09-1277-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.09.004

Chemical constituents from *Incarvillea delavayi*

WEI Zhen-qiao, SHEN Zi-dong, DU Qing-yao, CHEN Hong, SHEN Yun-heng

School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the whole plant of *Incarvillea delavayi*. **Methods** The whole plant of *I. delavayi* was extracted by 90% ethanol. Various chromatography methods were employed to separate the chemical constituents, and the structures were identified by comprehensive spectroscopic analysis. **Results** Fourteen compounds, including cyclohexanethanoids, monoterpene alkaloids, and triterpenoids, were obtained from the 90% ethanol extract of *I. delavayi*. Their structures were identified as 5-hydroxyethyl-6-hydroxyl-3-methyl benzofuran (1), cleroindicin B (2), 3,4,5-trimethoxyl benzoic acid ethyl ester (3), 3,4,5-trimethoxyl benzoic acid methyl ester (4), 6-hydroxyl dihydrobenzofuran (5), 2-(4'-ethoxyphenyl)-ethanol (6), tecomine (7), (+)-epidihydrotecomanine (8), 5-hydroxy skytanthine (9), δ -skytanthine (10), isoincarvilline (11), mairine B (12), coelobillardierine (13), and 3 β -acetyl oleanolic acid (14). **Conclusion** Compound 1 is identified as new compound and named as delavayol A, while compounds 3—6, 9—11, and 13 are isolated from the titled plant for the first time.

Key words: *Incarvillea delavayi* Bur. et Franch.; 5-hydroxyethyl-6-hydroxy-3-methylbenzofuran; delavayol A; 3,4,5-trimethoxyl benzoic acid ethyl ester; 3 β -acetyl oleanolic acid

红波罗花 *Incarvillea delavayi* Bur. et Franch. 为紫葳科 (Bignoniaceae) 角蒿属 *Incarvillea* Juss. 多年生草本植物, 又名鸡肉参、土地黄、波罗花、红花角蒿, 主要分布在四川 (盐源、道孚)、云南西北部 (大理、丽江、维西、中甸、德钦), 生长于海拔 2 900~3 600 m 高山草甸和灌丛中。其根部作为鸡肉参入药, 治病后气血不足、头晕神疲、产后少乳^[1-2]。红波罗花的化学成分以单萜生物碱、环己乙醇类及环烯醚萜类化合物为主。国外学者 Nakamura

等^[3]从红波罗花的地上部分得到 3 个单萜生物碱 delavayine A~C 和 1 个环烯醚萜 8-epideoxyloganin acid; 卢涛^[4]以采自云南洱源县焦石洞的红波罗花全草为研究对象, 进行系统分离, 获得了 2 个新的环烯醚萜^[5-6]、2 个新的酚类化合物以及 1 个结构新颖的天然产物杂合体 incarvaton A^[7]。陈玉琪^[8-9]从云南格桑花卉种植基地的红波罗花中分离了 1 个新颖的环己乙醇二聚体 incarviditone; 卢龙海等^[10]对红波罗花的醋酸乙酯部位进行了研究。为进一步研究

收稿日期: 2014-11-29

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81373301)

*通信作者 沈云亨, 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事结构新颖天然产物小分子的发现及功能研究。E-mail: shenyunheng@hotmail.com

红波罗花的化学成分, 本实验对红波罗花全草的化学成分进行了研究, 共分离了 14 个化合物, 分别鉴定为 5-羟乙基-6-羟基-3-甲基苯并呋喃 (5-hydroxyethyl-6-hydroxyl-3-methyl benzofuran, **1**)、cleroindicin B (**2**)、3,4,5-三甲氧基苯甲酸乙酯 (3,4,5-trimethoxy-benzoic acid ethyl ester, **3**)、3,4,5-三甲氧基苯甲酸甲酯 (3,4,5-trimethoxyl benzoic acid methyl ester, **4**)、6-羟基苯并二氢呋喃 (6-hydroxyl

dihydrobenzofuran, **5**)、2-(4'-乙氧基苯基)-乙醇 [2-(4'-ethoxyphenyl)-ethanol, **6**]、tecomine (**7**)、(+)-epidihydrotecomanine (**8**)、5-hydroxy skytanthine (**9**)、 δ -skytanthine (**10**)、isoincarvilline (**11**)、mairine B (**12**)、coelobillardierine (**13**)、 β -乙酰基齐墩果酸 (β -acetyl oleanolic acid, **14**)。结构见图 1。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为波罗花醇 A; 化合物 **3**~**6**、**9**~**11**、**13** 为首次从该植物中分离得到。

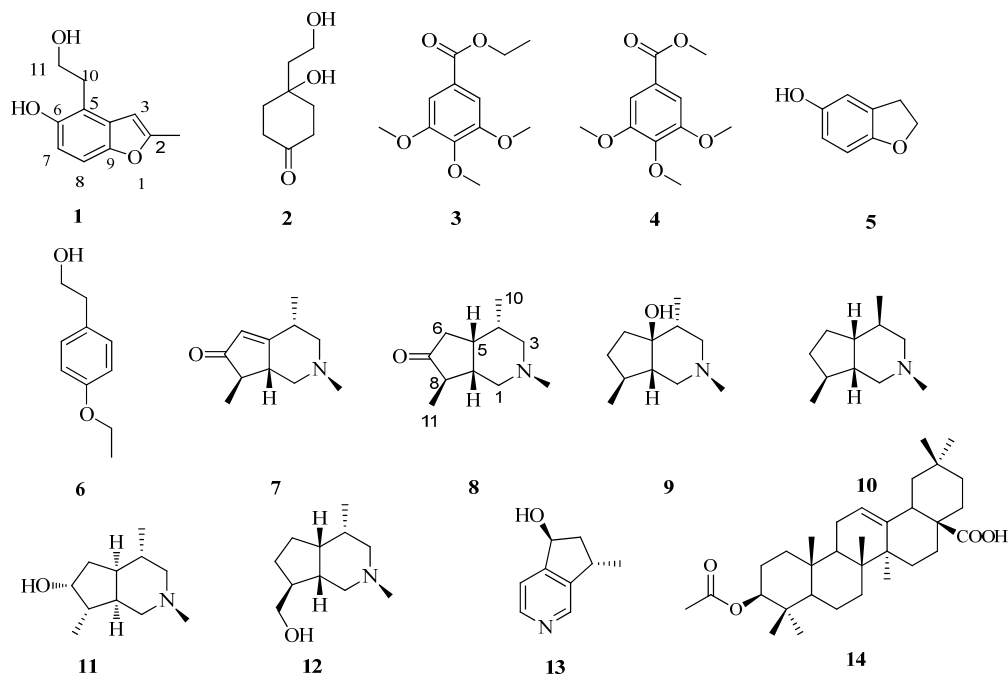


图 1 化合物 1~14 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—14

1 仪器与试剂

Perkin-Elmer 341 旋光仪 (Perkin-Elmer 公司); Varian CARY-50 分光光度计 (Varian 公司); Agilent 1260 分析液相 (Agilent 公司); 岛津 LC2010AHT 分析液相 (岛津公司); BUCHI C605 中压液相系统 (BUCHI 公司)。Perkin-Elmer 577 红外光谱仪 (Perkin-Elmer 公司)。Agilent LC/MSD Trap XCT 及 Agilent Q-TOF 质谱仪 (Agilent 公司)。Bruker DRX-600 型核磁共振仪 (Bruker 公司)。柱色谱填料: 硅胶 (200~300 目, 烟台汇友硅胶开发有限公司), Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司), HSGF₂₅₄ 色谱硅胶板 (烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂), 反相 ODS 硅胶 (YMC 公司, 50 μ m)。提取用乙醇为工业试剂, 液相色谱用试剂为色谱纯, 其余试剂均为分析纯。

红波罗花全草于 2010 年 9 月采自云南省洱源县, 经大理学院段宝忠副教授鉴定为紫葳科角蒿属植物红波罗花 *Incarvillea delavayi* Bur. et Franch. 全草。标本 (201009011) 存放于第二军医大学药学院天然药物化学教研室。

2 提取与分离

红波罗花干燥全草 18 kg, 粉碎, 以 90%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 提取液减压浓缩成浸膏, 加水稀释后用 2%盐酸调 pH 值至 2~3, 滤过, 分别得到滤液和滤渣, 滤液加 20% NaOH 调 pH 值至 11, 用氯仿萃取, 得到氯仿部位; 水层和滤渣合并后, 调 pH 值至 7, 用醋酸乙酯萃取, 分别得到醋酸乙酯部位和水部位。氯仿部位经反复中性氧化铝柱色谱, 石油醚-丙酮 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, Sephadex LH-20 柱色谱, 反相硅胶 (Merck) 以及

半制备液相色谱分离, 得到化合物 **7** (9.6 mg)、**8** (120.6 mg)、**9** (61.9 mg)、**10** (20.6 mg)、**11** (530.0 mg)、**12** (115.0 mg)、**13** (5.6 mg); 醋酸乙酯部位反复硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100) 梯度洗脱, 获得 6 个馏份。馏份 1 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (CHCl₃-MeOH 1:1), 反相硅胶 (Merck) 柱色谱 (30%~100% 甲醇水溶液梯度洗脱) 以及半制备液相色谱 (MeOH-H₂O 8:2) 进行分离, 得到化合物 **1** (9.4 mg)、**2** (127.6 mg)、**3** (5.5 mg); 馏份 3 经反相硅胶柱色谱 (30%~100% 甲醇水溶液梯度洗脱) 以及半制备液相色谱 (MeOH-H₂O 65:35) 分离, 得到化合物 **4** (3.8 mg)、**5** (102.3 mg)、**6** (29.8 mg); 通过类似方法, 从馏份 6 中分离了化合物 **14** (12.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色油状液体, ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 215 [M+Na]⁺, 高分辨 HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 215.068 5 [M+Na]⁺ (计算值为 215.068 4), 相对分子质量为 192, 确定分子式为 C₁₁H₁₂O₃, 不饱和度为 6。UV 谱在 205、219 nm 处显示最大吸收, IR 谱显示该化合物含有羟基 (3 383.32 cm⁻¹)、苯环 (1 614.13、1 565.91 cm⁻¹)、甲基 (2 956.34、

1 432.85、1 388.50 cm⁻¹) 等基团。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) (表 1) 中给出 1 个单峰甲基质子信号 δ_H 2.31 (3H, s)、2 个裂分为三重峰的亚甲基质子信号 δ_H 3.55 (2H, t, $J=6.8$ Hz)、4.33 (2H, t, $J=6.8$ Hz)、1 个单峰 δ_H 6.52 和 2 个裂分为二重峰 δ_H 7.14、7.34 的烯氢质子信号。¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) 以及 DEPT 谱 (表 1) 中显示 11 个碳信号, 包括 1 个甲基碳信号 δ_C 14.1、2 个亚甲基碳信号 δ_C 32.8, 62.7 (其中 δ_C 62.7 为连羟基的亚甲基碳信号)、3 个次甲基碳信号 δ_C 102.5, 109.7, 113.1、5 个季碳信号 δ_C 117.9, 131.6, 149.8, 152.6, 156.1, 表明存在 1 个苯环及 1 个双键。通过 HMQC 谱归属了质子及与其直接相连的碳信号。在 HMBC 谱 (图 2) 中, 甲基质子 δ_H 2.31 (3H, s) 与 δ_C 156.1 (C-2), 102.5 (C-3) 显示相关信号, 推测 2 位为甲基取代。亚甲基质子 δ_H 3.55 (2H, t, $J=6.8$ Hz) 与 δ_C 131.6 (C-4), 117.9 (C-5), 152.6 (C-6), 62.7 (C-11) 相关, 以及含氧亚甲基质子 δ_H 4.33 (2H, t, $J=6.8$ Hz) 与 δ_C 117.9 (C-5), 32.8 (C-10) 相关, 说明 C-5 被 1 个羟乙基取代, C-6 位为 1 个羟基取代。根据以上信息, 化合物 **1** 的结构确定为 5-羟乙基-6-羟基-3-甲基苯并呋喃。经 SciFinder 检索, 为 1 个新化合物, 命名为波罗花醇 A。

表 1 化合物 **1** 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据
Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compound **1**

碳位	δ_H	δ_C	碳位	δ_H	δ_C
2		156.1	8	7.34 (1H, d, $J=8.8$ Hz)	109.7
3	6.52 (1H, s)	102.5	9		149.8
4		131.6	10	3.55 (2H, t, $J=6.8$ Hz)	32.9
5		117.9	11	4.33 (2H, t, $J=6.8$ Hz)	62.7
6		152.6	2-CH ₃	2.31 (3H, s)	14.1
7	7.14 (1H, d, $J=8.8$ Hz)	113.1			

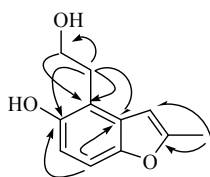


图 2 化合物 **1** 的重要 HMBC 相关图

Fig. 2 Key HMBC correlations of compound **1**

化合物 **2**: 淡黄色油状物, ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 157 [M-H]⁻, 相对分子质量为 158, 不饱和度为 2, 分子式为 C₈H₁₄O₃。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.09~1.99 (2H, m, H-2a, 6a), 1.68

(2H, m, H-2b, 6b), 2.76~2.58 (2H, m, H-3a, 5a), 2.22~2.13 (2H, m, H-3b, 5b), 1.78~1.73 (2H, t, $J=5.8$ Hz, H-7), 3.88 (2H, t, $J=5.8$ Hz, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 70.6 (C-1), 36.9 (C-2, 6), 37.1 (C-3, 5), 213.3 (C-4), 41.8 (C-7), 59.5 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **2** 为 cleroidindicin B。

化合物 **3**: 黄色油状体, ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 263 [M+Na]⁺, 503.1 [2M+Na]⁺, 相对分子质量为 240, 分子式为 C₁₂H₁₆O₅。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.28 (2H, s, H-2, 6), 4.35 (2H, q, $J=$

7.1 Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.38 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.89 (9H, s, $3 \times -\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 125.7 (C-1), 106.9 (C-2, 6), 153.1 (C-3, 5), 142.3 (C-4), 166.5 (C-7), 61.4 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 14.6 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 56.4 (3, 5- OCH_3), 61.1 (4- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **3** 为 3,4,5-三甲氧基苯甲酸乙酯。

化合物 **4**: 黄色油状物, EI-MS 显示准分子离子峰为 m/z 249 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 475.1 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 相对分子质量为 226, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.28 (2H, s, H-2, 6), 3.88 (3H, s, $-\text{COOCH}_3$), 3.89 (9H, s, $3 \times -\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 125.4 (C-1), 107.0 (C-2, 6), 153.1 (C-3, 5), 142.3 (C-4), 167.0 (C-7), 52.5 ($-\text{COOCH}_3$), 56.4 (3, 5- OCH_3), 61.1 (4- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **4** 为 3,4,5-三甲氧基苯甲酸甲酯。

化合物 **5**: 淡黄色固体, ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 135 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 相对分子质量为 136, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, 不饱和度为 5。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 4.44 (2H, t, $J = 8.6$ Hz, H-2), 3.10 (2H, t, $J = 8.6$ Hz, H-3), 6.66 (1H, s, H-5), 6.51 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 6.50 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 72.2 (C-2), 31.2 (C-3), 129.3 (C-4), 114.9 (C-5), 152.3 (C-6), 113.2 (C-7), 110.0 (C-8), 154.7 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **5** 为 6-羟基苯并二氢呋喃。

化合物 **6**: 黄色油状物, EI-MS 显示准分子离子峰为 m/z 189 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 相对分子质量 166, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.33 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.99 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 3.03 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-7), 3.92 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-8), 4.09 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.28 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 132.6 (C-1), 130.8 (C-2, 6), 115.1 (C-3, 5), 158.2 (C-4), 39.9 (C-7), 63.8 (C-8), 64.1 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 15.3 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)。对比文献报道中 2-(4'-乙氧基苯基)-乙醇的数据^[15], 鉴定化合物 **6** 为 2-(4'-乙氧基苯基)-乙醇。

化合物 **7**: 黄色油状物, Dragendorff 试剂显色阳性, 推测为生物碱类化合物。ESI-MS 显示准分子离子峰为 m/z 180 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 202 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 相对分子质量为 179, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400

MHz, CDCl_3) δ : 3.22 (1H, m, H-1a), 1.72 (1H, t, $J = 11.1$ Hz, H-1b), 2.98 (1H, m, H-3a), 1.72 (1H, t, $J = 11.1$ Hz, H-3b), 2.69 (1H, m, H-4), 5.82 (1H, s, H-6), 1.97~1.90 (1H, m, H-8), 2.59~2.52 (1H, m, H-9), 1.13 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10), 1.16 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-11), 2.32 (1H, s, $N-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 63.3 (C-1), 62.1 (C-3), 35.2 (C-4), 183.6 (C-5), 124.4 (C-6), 210.6 (C-7), 45.2 (C-8), 49.7 (C-9), 15.0 (C-10), 15.1 (C-11), 45.6 ($N-\text{CH}_3$)。以上数据与文献报道基本一致^[16-17], 故鉴定化合物 **7** 为 tecomine。

化合物 **8**: 黄色油状物, Dragendorff 试剂显色阳性, 推测为生物碱类化合物。ESI-MS 显示准分子离子峰为 m/z 182 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 204 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 相对分子质量为 181, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}$, 不饱和度为 3。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.88 (1H, m, H-1a), 2.27 (1H, t, $J = 12.0$ Hz, H-1b), 2.70 (1H, m, H-3a), 2.11 (1H, m, H-3b), 1.44 (1H, m, H-4), 1.63 (1H, m, H-5), 2.20 (1H, m, H-6a), 1.81 (1H, m, H-6b), 2.45 (1H, m, H-8), 1.57 (1H, m, H-9), 1.01 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10), 0.81 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-11), 2.10 (3H, s, $N-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 55.6 (C-1), 62.9 (C-3), 32.6 (C-4), 43.7 (C-5), 43.2 (C-6), 221.1 (C-7), 44.8 (C-8), 39.2 (C-9), 12.8 (C-10), 17.7 (C-11), 46.6 ($N-\text{CH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为 (+)-epidihydrotecomanine。

化合物 **9**: 黄色油状物, Dragendorff 试剂显色阳性, 推测为生物碱类化合物, ESI-MS 显示准分子离子峰为 m/z 184 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 206 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 相对分子质量为 183, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.69 (1H, ddd, $J = 11.6, 5.9, 1.8$ Hz, H-1a), 1.64~1.58 (1H, overlap, H-1b), 2.58 (1H, ddd, $J = 11.5, 6.5, 2.5$ Hz, H-3a), 1.95 (1H, m, H-3b), 1.83 (1H, m, H-4), 1.64~1.58 (1H, overlap, H-6a), 1.37 (1H, m, H-6b), 1.64~1.58 (1H, overlap, H-7a), 1.42 (1H, m, H-7b), 1.48 (1H, m, H-8), 1.53 (1H, m, H-9), 1.06 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-10), 0.81 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-11), 2.14 (3H, s, $N-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 61.7 (C-1), 60.8 (C-3), 39.5 (C-4), 82.9 (C-5), 30.4 (C-6), 30.5 (C-7), 37.1 (C-8), 54.2 (C-9), 24.0 (C-10), 13.3 (C-11), 45.8 ($N-\text{CH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **9** 为 5-hydroxy skytanthine。

化合物 **10**: 棕色油状物, Dragendorff 试剂显色阳性, 推测为生物碱类化合物。ESI-MS 显示准分子离子峰为 m/z 168 $[M+H]^+$, 相对分子质量为 167, 分子式为 $C_{11}H_{21}N$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.85 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-1a), 2.08 (1H, dd, $J = 11.4, 3.6$ Hz, H-1b), 2.69 (1H, dd, $J = 7.2, 1.8$ Hz, H-3a), 2.12~2.07 (1H, m, H-3b), 1.78~1.72 (1H, m, H-4), 1.21~1.12 (1H, m, H-5), 1.52~1.37 (2H, m, H-6), 1.52~1.37 (2H, m, H-7), 1.53 (1H, m, H-8), 1.78~1.72 (1H, m, H-9), 0.87 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-10), 1.01 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-11), 2.27 (3H, s, $N-CH_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 55.3 (C-1), 63.0 (C-3), 32.4 (C-4), 47.8 (C-5), 27.1 (C-6), 31.8 (C-7), 33.2 (C-8), 44.5 (C-9), 19.0 (C-10), 17.4 (C-11), 46.4 ($N-CH_3$)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **10** 为 δ -skytanthine。

化合物 **11**: 黄色油状物, Dragendorff 试剂显色阳性, 推测为生物碱类化合物。ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 184 $[M-H]^-$, 206 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 183, 分子式为 $C_{11}H_{21}NO$, 不饱和度为 2。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.73 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-1a), 2.00 (1H, dd, $J = 12.0, 4.4$ Hz, H-1b), 2.59 (1H, dd, $J = 11.1, 3.5$ Hz, H-3a), 1.42 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-3b), 1.29 (1H, m, H-4), 1.37 (1H, m, H-5), 1.85 (1H, ddd, $J = 14.5, 6.6, 1.7$ Hz, H-6a), 1.65 (1H, ddd, $J = 14.3, 7.8, 2.3$ Hz, H-6b), 4.11 (1H, td, $J = 6.2, 2.3$ Hz, H-7), 1.94 (1H, m, H-8), 1.70 (1H, t, $J = 5.7$ Hz, H-9), 0.74 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-10), 0.91 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-11), 2.14 (3H, s, $N-CH_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 55.6 (C-1), 63.6 (C-3), 34.7 (C-4), 42.3 (C-5), 39.6 (C-6), 74.9 (C-7), 38.9 (C-8), 43.9 (C-9), 17.9 (C-10), 12.0 (C-11), 47.0 ($N-CH_3$)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **11** 为 isoinvarvilline。

化合物 **12**: 黄色油状物, Dragendorff 试剂显色为阳性, 推测为生物碱类化合物。ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 184 $[M-H]^-$, 206 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 183, 不饱和度为 2。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.52 (1H, m, H-1a), 1.63~1.54 (1H, m, H-1b), 1.66 (1H, t, $J = 11.6$ Hz, H-3a), 2.48~2.39 (1H, m, H-3b), 2.11~1.97 (1H, m, H-4), 1.87 (1H, m, H-5), 1.39 (2H, m, H-6), 1.15~1.02 (1H, m, H-7a), 1.78 (1H, m, H-7b), 1.78 (1H, m, H-8), 2.11~1.97 (1H, m, H-9), 0.79 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-10), 3.31

(2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-11), 2.16 (3H, s, $N-CH_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 57.4 (C-1), 58.0 (C-3), 30.7 (C-4), 41.2 (C-5), 22.1 (C-6), 26.0 (C-7), 45.1 (C-8), 40.8 (C-9), 17.6 (C-10), 66.3 (C-11), 46.2 ($N-CH_3$)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **12** 为 mairine B。

化合物 **13**: 无色油状物, Dragendorff 试剂显色为阳性, 推测为生物碱类化合物。ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 172 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 149, 分子式为 $C_9H_{11}NO$, 不饱和度为 5。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 8.72 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2), 7.16 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.56 (1H, dd, $J = 8.8, 4.8$ Hz, H-6), 3.46 (1H, m, H-7), 2.43 (1H, m, H-8a), 2.03 (1H, m, H-8b), 5.53 (1H, dd, $J = 10.8, 5.2$ Hz, H-9), 1.17 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 148.8 (C-2), 144.4 (C-3), 155.3 (C-4), 120.5 (C-5), 146.9 (C-6), 36.1 (C-7), 45.2 (C-8), 74.2 (C-9), 21.0 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **13** 为 coelobillardierine。

化合物 **14**: 白色针晶(氯仿), mp 259~260 $^{\circ}C$; ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 521 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{32}H_{50}O_4$; Libermann-Burchard 反应阳性, 初步判定为三萜类化合物。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.47 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-3), 5.24 (1H, s, H-12), 0.82, 0.83, 0.87, 0.90, 0.91, 1.10, 1.22 (各 3H, s, $7\times-CH_3$), 2.02 (3H, s, $-OCOCH_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.0 (C-1), 32.5 (C-2), 81.1 (C-3), 38.2 (C-4), 55.5 (C-5), 18.4 (C-6), 33.7 (C-7), 39.5 (C-8), 47.5 (C-9), 37.2 (C-10), 23.4 (C-11), 122.7 (C-12), 143.8 (C-13), 41.7 (C-14), 32.4 (C-15), 22.8 (C-16), 46.7 (C-17), 40.8 (C-18), 45.8 (C-19), 30.7 (C-20), 23.3 (C-21), 27.6 (C-22), 28.0 (C-23), 16.9 (C-24), 15.3 (C-25), 17.3 (C-26), 26.0 (C-27), 183.1 (C-28), 33.1 (C-29), 23.6 (C-30), 171.3, 21.3 ($-OCOCH_3$)。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **14** 为 3β -乙酰基齐墩果酸。

4 讨论

单萜生物碱和环己乙醇类化合物是角蒿属植物中 2 类较常见的化学成分, 本实验从红波罗花中分离得到的化学成分也是以这 2 类成分为主, 本研究也进一步丰富了红波罗花次生代谢产物结构的多样性。

参考文献

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M].

- 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [3] Nakamura M, Kido K, Kinjo J, *et al.* Antinociceptive substances from *Incarvillea delavayi* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(2): 253-256.
- [4] 卢涛. 红波罗花的化学成分与生物活性研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2008.
- [5] Lu T, Zhang W D, Pei Y H, *et al.* A new iridoid from *Incarvillea delavayi* [J]. *Chin Chem Lett*, 2007, 18(12): 1512-1514.
- [6] Lu T, Shen Y H, Lu M, *et al.* Three new compounds from *Incarvillea delavayi* [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(4): 768-773.
- [7] Shen Y H, Ding Y Q, Lu T, *et al.* Incarvaton A, a structurally unique natural product hybrid with a new carbon skeleton from *Incarvillea delavayi*, and its absolute configuration via calculated electronic circular dichroic spectra [J]. *RSC Adv*, 2012, 2(10): 4175-4180.
- [8] 陈玉琪. 红波罗花与丝毛瑞香的化学成分研究 [D]. 南京: 中国药科大学, 2008.
- [9] Chen Y Q, Shen Y H, Su Y Q, *et al.* Incarviditone: a novel cytotoxic benzofuranone dimer from *Incarvillea delavayi* Bureau et Franchet [J]. *Chem Biodivers*, 2009, 6(5): 779-783.
- [10] 卢龙海, 杨明, 林生, 等. 红波罗花醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(14): 1799-1801.
- [11] Tian J, Zhao Q S, Zhang H J, *et al.* New clerodindicins from *Clerodendrum indicum* [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60(8): 766-769.
- [12] Bao K, Fan A X, Dai Y, *et al.* Selective demethylation and debenzoylation of aryl ethers by magnesium iodide under solvent-free conditions and its application to the total synthesis of natural products [J]. *Org Biomol Chem*, 2009, 7(24): 5084-5090.
- [13] Castillo-Avila G M, Garcia-Sosa K, Pena-Rodriguez L M. Antioxidants from the leaf extract of *Byrsonima bucidaefolia* [J]. *Nat Prod Commun*, 2009, 4(1): 83-86.
- [14] Graffe B, Sacquet M C, Maitte P. Synthèse de composés comportant deux hétérocycles oxygénés accolés au noyau [J]. *J Heterocycl Chem*, 1975, 12(2): 247-251.
- [15] Ramsden H E, Balint A E, Whitford W R, *et al.* Arylmagnesium chlorides: preparations and characterizations [J]. *J Org Chem*, 1957, 22(10): 1202-1206.
- [16] Costantino L, Raimondi L, Pirisino R, *et al.* Isolation and pharmacological activities of the *Tecoma stans* alkaloids [J]. *Farmaco*, 2003, 58(9): 781-785.
- [17] vidari G, Tripolini M, Novella P, *et al.* Desymmetrization of bicyclo [3.3.0] octane-3,7-dione by the Schmidt reaction: an easy synthesis of tecomanine [J]. *Tetrahedron Asymmetry*, 1997, 8(17): 2893-2903.
- [18] Cid M M, Pombo-Villar E. Enantioselective synthesis of 3-azabicyclo [4.3.0] nonane alkaloids [J]. *Helv Chim Acta*, 1993, 76(4): 1591-1607.
- [19] Lins A P, Felicio J D. Monoterpene alkaloids from *Tecoma stans* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(3): 876-878.
- [20] Kaneda K, Honda T. Stereocontrolled synthesis of (+)- α -skytanthine by means of an intramolecular Pauson-Khand reaction [J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(51): 11589-11593.
- [21] Su Y Q, Shen Y H, Lin S, *et al.* Two new alkaloids from *Incarvillea mairei* var. *grandiflora* [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(1): 165-170.
- [22] Xing A T, Tian J M, Liu C M, *et al.* Three new monoterpene alkaloids and a new caffeic acid ester from *Incarvillea mairei* var. *multifoliolata* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93(4): 718-723.
- [23] Lopez J L, Pusset J, San Feliciano A. Plantes de nouvelle-caledonie 115. alcaloïdes monoterpéniques de *coelospermum billardieri* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(5): 829-835.
- [24] 王韵, 司马硕丹, 李继霞, 等. 飞机草化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(12): 2351-2355.