

## 美花圆叶筋骨草的化学成分研究

陈 银<sup>1</sup>, 杨 凡<sup>1#</sup>, 敖 慧<sup>2</sup>, 潘 媛<sup>2</sup>, 李鸿翔<sup>2</sup>, 撒勋皓<sup>1</sup>, 唐 雪<sup>1</sup>, 李坤林<sup>1</sup>, 陈 兴<sup>1</sup>,  
赵文吉<sup>3\*</sup>, 谭玉柱<sup>1\*</sup>

1. 成都中医药大学药学院 中药材标准化教育部重点实验 四川省中药资源系统研究与开发利用重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 成都 611137
2. 成都中医药大学 分析测试中心, 四川 成都 611137
3. 四川省草原科学研究院, 四川 成都 610097

**摘要:** 目的 研究美花圆叶筋骨草 *Ajuga ovalifolia* var. *calantha* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、ODS 柱色谱和半制备型高效液相色谱等方法分离纯化, 通过波谱学手段进行结构鉴定。结果 从美花圆叶筋骨草全草 95%乙醇提取物中分离得到了 13 个化合物, 分别鉴定为 (16S)-12,16-epoxy-11,14-dihydroxy-17(15→16)-abeo-abiet-8,11,13-trien-7-one (**1**)、痢止蒿乙素 (**2**)、ajudecumin A (**3**)、14,15-dihydroajugapitin (**4**)、杯苋甾酮 (**5**)、 $\beta$ -谷甾醇 (**6**)、金合欢素 (**7**)、芹菜素 (**8**)、木犀草素 (**9**)、东莨菪亭 (**10**)、异东莨菪亭 (**11**)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (**12**)、乙酰香子兰酮 (**13**)。结论 化合物 **1**、**10~13** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **2~5**、**7** 均为首次从该植物中分离得到; 并对化合物 **1** 进行了单晶 X 射线衍射实验, 首次得到化合物 **1** 的单晶 X 射线衍射晶体结构数据。

**关键词:** 美花圆叶筋骨草; 痞止蒿乙素; 杯苋甾酮; 金合欢素; 东莨菪亭; 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛; 乙酰香子兰酮; 单晶 X 射线衍射

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)17-3475-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.17.004

## Chemical constituents of *Ajuga ovalifolia* var. *calantha*

CHEN Yin<sup>1</sup>, YANG Fan<sup>1</sup>, AO Hui<sup>2</sup>, PAN Yuan<sup>2</sup>, LI Hong-xiang<sup>2</sup>, SA Xun-hao<sup>1</sup>, TANG Xue<sup>1</sup>, LI Kun-lin<sup>1</sup>,  
CHEN Xing<sup>1</sup>, ZHAO Wen-ji<sup>3</sup>, TAN Yu-zhu<sup>1</sup>

1. Pharmacy College, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Ministry of Education Key Laboratory of Standardization of Chinese Herbal Medicine, State Key Laboratory Breeding Base of Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources, Chengdu 611137, China
2. Analysis and Test Center, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China
3. Sichuan Academy of Grassland Sciences, Chengdu 610097, China

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents of *Ajuga ovalifolia* var. *calantha*. **Methods** The 95% ethanol extract from the whole herb of *A. ovalifolia* var. *calantha* was separated and purified by column chromatography over silica gel, Sephadex LH-20, ODS, and RP-HPLC. Their chemical structures were identified on the basis of physicochemical characteristics and spectral analyses. **Results** Thirteen compounds were isolated and identified as (16S)-12,16-epoxy-11,14-dihydroxy-17(15→16)-abeo-abiet-8,11,13-trien-7-one (**1**), ajuforrestin B (**2**), ajudecumin A (**3**), 14,15-dihydroajugapitin (**4**), cyasterone (**5**),  $\beta$ -sitosterol (**6**), acacetin (**7**), apigenin (**8**), luteolin (**9**), scopoletin (**10**), isoscopoletin (**11**), 4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde (**12**), and acetovanillone (**13**). **Conclusion** Compounds **1** and **10~13** are reported from the genus *Ajuga* Linn., and compounds **2~5** and **7** are isolated from this plant for the first time. Single crystal X-ray diffraction experiment is carried out for compound **1**, and the crystal structure data of single

收稿日期: 2017-01-23

基金项目: 国家基础科学培养基金项目 (J13100340-11); 四川省教育厅一般项目 (17ZB0156); 中药药效物质基础研究与创新中药发现四川省青年科技创新研究团队 (2016TD0006); 成都中医药大学科技园大学生创新创业项目 (KJYYB1610); 成都中医药大学大学生科研实践创新课题 (ky-2016094); 四川省定向财力转移支付项目—红原县特色中藏药资源开发与示范 (2016SZYZF0002)

作者简介: 陈 银, 男, 本科在读, 2014 中药学基地班, 研究方向为中药药效物质基础研究。Tel: 18482102502 E-mail: 244281760@qq.com

\*通信作者 谭玉柱, 男, 博士, 实验师, 研究方向为中药药效物质基础研究。Tel: (028)61800231 E-mail: tanyuzhu@cdutcm.edu.cn

赵文吉, 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向为民族药用植物的资源研究与开发。Tel: 13684064482 E-mail: zhaowenji2005@163.com

#为共同第一作者

crystal X-ray diffraction of compound **1** is obtained for the first time.

**Key words:** *Ajuga ovalifolia* Bur. et Franch. var. *calantha* (Diels ex Limpricht) C. Y. Wu et C. Chen; ajuforrestin B; cyasterone; acacetin; scopoletin; 4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde; acetovanillon; single crystal X-ray diffraction

美花圆叶筋骨草 *Ajuga ovalifolia* Bur. et Franch. var. *calantha* (Diels ex Limpricht) C. Y. Wu et C. Chen 为唇形科 (Labiatae) 筋骨草属 *Ajuga* Linn. 植物, 产于四川西部及西北部、甘肃西南部<sup>[1-2]</sup>。其味苦, 性寒, 具有清热解毒、凉血消肿之功效, 用于治疗浮肿后流黄水、关节积黄水、骨松质发炎、跌打损伤、骨折挫伤、筋骨疼痛和风湿关节痛等症<sup>[3]</sup>。目前鲜有美花圆叶筋骨草的化学成分研究报道, 本实验对美花圆叶筋骨草的化学成分进行了初步研究, 从中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 (16S)-12,16-epoxy-11,14-dihydroxy-17(15→16)-abeo-abiet-8,11,13-trien-7-one (**1**)、痢止蒿乙素 (ajuforrestin B, **2**)、ajudecumin A (**3**)、14,15-dihydroajugapitin (**4**)、杯苋甾酮 (cyasterone, **5**)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, **6**)、金合欢素 (acacetin, **7**)、芹菜素 (apigenin, **8**)、木犀草素 (luteolin, **9**)、东莨菪亭 (scopoletin, **10**)、异东莨菪亭 (isoscopoletin, **11**)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde, **12**)、乙酰香子兰酮 (acetovanillon, **13**)。其中化合物 **1**、**10~13** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **2~5** 和 **7** 均为首次从该植物中分离得到; 对化合物 **1** 进行了单晶 X 射线衍射实验, 首次得到其单晶 X 射线衍射晶体结构数据。

## 1 仪器与材料

Avance 400 MHz 超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); RP-HPLC 半制备色谱仪 (日本岛津公司); Sephadex LH-20 (瑞士 Pharmacia 公司); MCI (日本三菱化学公司); 薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub> 和柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); 其他试剂为分析纯。

美花圆叶筋骨草于 2015 年 7 月采收于四川阿坝红原县邛溪镇, 经中国科学院植物研究所系统与进化植物学国家重点实验室王强副研究员鉴定为唇形科筋骨草属植物美花圆叶筋骨草 *Ajuga ovalifolia* Bur. et Franch. var. *calantha* (Diels ex Limpricht) C. Y. Wu et C. Chen。

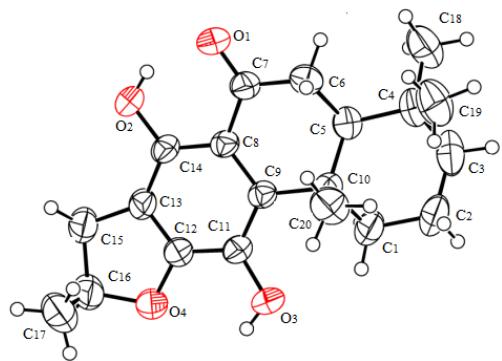
## 2 提取与分离

美花圆叶筋骨草干燥全草 4 kg, 95% 乙醇渗透提取 5 次, 浓缩提取液, 依次用醋酸乙酯和正丁醇

萃取, 得醋酸乙酯部位 200 g, 经 MCI 脱除色素后, 再经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 100:0→1:1) 梯度洗脱, 薄层色谱检测, 合并相同组分, 减压回收溶剂, 得到 11 个组分 Fr. A~K, Fr. A 依次经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯, 25:1→1:1) 和制备薄层色谱, 分离得到化合物 **1** (20.5 mg)、**2** (14.2 mg); Fr. B 经 RP-HPLC (甲醇-水 60:40) 以及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇), 分离得到化合物 **3** (13.4 mg)、**7** (10.6 mg); Fr. C 经中压制备分离 (甲醇-水 30:70→100:0) 和 RP-HPLC (甲醇-水 55:45) 分离得到化合物 **4** (8.5 mg)、**10** (15.7 mg)、**11** (8.9 mg); Fr. D 经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 30:1→1:1) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 分离纯化获得化合物 **6** (7.4 mg)、**8** (3.1 mg)、**9** (5.2 mg)、**12** (8.2 mg)、**13** (7.4 mg)。Fr. E 经硅胶柱色谱 (二氯甲烷-丙酮 40:1→1:1) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇) 分离, 并通过重结晶方法进一步分离纯化得到化合物 **5** (20.6 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状结晶 (正己烷); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 13.44 (1H, brs, 14-OH), 5.11 (1H, m, H-16), 4.64 (1H, brs, 11-OH), 3.35 (1H, dd, *J* = 15.3, 9.0 Hz, H-15a), 3.26 (1H, d, *J* = 13.5 Hz, H-1a), 2.84 (1H, dd, *J* = 15.3, 7.3 Hz, H-15b), 2.61 (1H, d, *J* = 5.6 Hz, H-6a), 2.58 (1H, s, H-6b), 1.79 (1H, dd, *J* = 11.3, 6.0 Hz, H-5), 1.72 (1H, m, H-2), 1.50 (3H, d, *J* = 6.3 Hz, H-17), 1.36 (3H, s, H-20), 0.96 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 204.9 (C-7), 156.0 (C-12), 155.8 (C-14), 139.9 (C-9), 131.3 (C-11), 110.8 (C-8), 110.6 (C-13), 83.5 (C-16), 50.1 (C-5), 41.3 (C-3), 40.9 (C-10), 36.6 (C-1), 35.6 (C-6), 34.6 (C-15), 33.6 (C-4), 33.4 (C-18), 22.2 (C-17), 21.8 (C-19), 19.2 (C-2), 18.4 (C-20)。以上数据与文献报道的数据一致<sup>[4]</sup>, 初步推测化合物 **1** 为 villosin A。为了进一步确定其构型, 在正己烷中培养单晶, 得到白色针状结晶, 经单晶 X 射线衍射确定其结构 (图 1) 为 (16S)-12,16-epoxy-11,14-dihydroxy-17(15→16)-abeo-abiet-8,11,13-trien-7-one, 并得到其晶体结构数据。



**图1 化合物1单晶X射线衍射分析的分子立体结构**  
**Fig. 1 Molecular three dimensional structure of compound 1 established by single crystal X-ray diffraction analysis**

化合物1的晶体学数据已经保存在英国剑桥晶体学数据中心(Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC),发表号为CCDC-1482639;化合物1的晶体学数据通过CCDC网站索取<http://www.ccdc.cam.ac.uk。>

单晶X射线衍射实验的分析参数和晶体结构数据:用石墨单色器单色化的CuK $\alpha$ 射线( $\lambda=0.154\text{ }184\text{ nm}$ ),使用 $\omega$ scans扫描方式收集衍射数据,用New Gemini, Dual, Cu at zero, EosS2仪器收集,结构解析使用SHELXL-2014/7程序。供试晶体呈白色针状结晶,衍射实验用晶体大小为 $0.8\text{ mm}\times0.4\text{ mm}\times0.3\text{ mm}$ ,属单斜晶系,空间群为P21;晶胞参数: $a=1.015\text{ }90(2)\text{ nm}$ , $\alpha=90.00^\circ$ , $b=1.367\text{ }38(3)\text{ nm}$ , $\beta=110.28^\circ$ , $c=1.354\text{ }32(3)\text{ nm}$ , $\gamma=90.00^\circ$ ,晶胞体积 $V=1.764\text{ }72(7)\text{ nm}^3$ ;晶胞内分子数 $Z=2$ ;计算密度 $D_c=1.244\text{ g/cm}^3$ ; $F(000)=712$ , $T=294.4(10)\text{ K}$ ;Flack参数为0.03(8)。

化合物2:橙色粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 13.68(1H, brs, 14-OH), 6.22(1H, s, H-6), 4.79(1H, dd,  $J=9.2, 8.9\text{ Hz}$ , H-16a), 4.28(1H, dd,  $J=8.7, 5.8\text{ Hz}$ , H-16b), 3.77(1H, m, H-15), 3.23(1H, dd,  $J=13.3, 5.2\text{ Hz}$ , H-1b), 2.50(1H, m, H-2b), 2.21(1H, dd,  $J=19.2, 5.5\text{ Hz}$ , H-2a), 1.91(3H, s, H-18), 1.87(3H, s, H-19), 1.55(1H, dd,  $J=12.8, 6.1\text{ Hz}$ , H-1a), 1.50(3H, s, H-20), 1.43(3H, d,  $J=6.8\text{ Hz}$ , H-17); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 190.4(C-7), 165.4(C-9), 154.8(C-12), 153.9(C-11), 140.5(C-3), 136.4(C-14), 131.1(C-8), 125.4(C-4), 118.7(C-6), 115.9(C-13), 109.8(C-5), 81.0(C-16), 39.8(C-10), 35.9(C-15), 30.4(C-2), 29.4(C-1), 22.2(C-20), 20.8(C-19), 18.6(C-17), 15.1(C-18)。以上数据与文献报

道一致<sup>[5]</sup>,故鉴定化合物2为痢止蒿乙素。

化合物3:红色粉末; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 13.31(1H, brs, 14-OH), 6.52(1H, s, H-6), 4.79(1H, dd,  $J=9.2, 8.9\text{ Hz}$ , H-16b), 4.32(1H, dd,  $J=8.7, 5.8\text{ Hz}$ , H-16a), 4.16(1H, d,  $J=16.7\text{ Hz}$ , H-1b), 3.76(1H, m, H-15), 2.43(1H, d,  $J=16.9\text{ Hz}$ , H-1a), 2.22(3H, s, H-19), 2.00(3H, s, H-18), 1.63(3H, s, H-20), 1.44(3H, d,  $J=6.9\text{ Hz}$ , H-17); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 197.4(C-2), 189.2(C-7), 160.8(C-5), 155.4(C-14), 154.9(C-12), 146.3(C-4), 136.4(C-3), 134.5(C-9), 131.2(C-11), 124.1(C-6), 116.8(C-13), 109.2(C-8), 81.3(C-16), 45.6(C-1), 42.8(C-10), 35.8(C-15), 25.0(C-20), 18.6(C-17), 17.6(C-19), 12.1(C-18)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>,故鉴定化合物3为ajudecumin A。

化合物4:黄色结晶(二氯甲烷); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 5.66(1H, d,  $J=5.1\text{ Hz}$ , H-16), 5.22(1H, dd,  $J=9.7, 4.6\text{ Hz}$ , H-3), 4.77(1H, d,  $J=12.4\text{ Hz}$ , H-18b), 4.68(1H, dd,  $J=11.3, 4.2\text{ Hz}$ , H-6), 4.41(1H, d,  $J=11.3\text{ Hz}$ , H-18a), 4.10(1H, dd,  $J=11.3, 5.4\text{ Hz}$ , H-11), 3.86(2H, m, H-15), 3.62(1H, m, H-2), 2.86(1H, m, H-13), 2.79(1H, d,  $J=4.3\text{ Hz}$ , H-17b), 2.57(1H, d,  $J=4.2\text{ Hz}$ , H-17a), 2.36(1H, dd,  $J=13.7, 6.9\text{ Hz}$ , H-2''), 2.11(1H, s, H-2''), 1.93(1H, s, H-2'), 1.11(1H, d,  $J=7.0\text{ Hz}$ , H-3''), 0.90(1H, d,  $J=7.4\text{ Hz}$ , H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 175.9(C-1''), 171.2(C-1'), 170.3(C-1''), 107.3(C-16), 84.8(C-11), 72.5(C-3), 71.9(C-2), 71.4(C-6), 68.5(C-15), 63.0(C-4), 61.6(C-19), 45.8(C-5), 43.5(C-9), 42.6(C-18), 42.2(C-13), 41.3(C-2''), 40.6(C-10), 35.7(C-8), 33.4(C-14), 32.9(C-7), 32.7(C-12), 30.4(C-1), 26.9(C-3''), 21.2(C-2''), 21.1(C-2'), 16.7(C-5''), 16.6(C-17), 13.9(C-20), 11.4(C-4'')”。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>,故鉴定化合物4为14,15-dihydroajugapitin。

化合物5:白色结晶(二氯甲烷-甲醇); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ : 5.63(1H, d,  $J=1.8\text{ Hz}$ , H-7), 4.15(1H, m, H-28), 3.61(1H, brs, H-3), 2.44(1H, m, H-25), 2.21(2H, dd,  $J=15.9, 6.8\text{ Hz}$ , H-5), 2.02(1H, ddd,  $J=12.4, 6.3, 4.0\text{ Hz}$ , H-9), 1.33(3H, d,  $J=6.1\text{ Hz}$ , H-29), 1.17(3H, d,  $J=7.1\text{ Hz}$ , H-27), 1.07(3H, s, H-21), 0.84(3H, s, H-19), 0.77(3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ : 202.7(C-6), 178.7

(C-26), 165.1 (C-8), 120.5 (C-7), 83.0 (C-14), 79.4 (C-28), 75.7 (C-20), 73.4 (C-22), 66.8 (C-3), 66.6 (C-2), 50.1 (C-9), 48.6 (C-24), 47.9 (C-17), 47.0 (C-13), 41.5 (C-25), 37.7 (C-10), 36.6 (C-1), 33.2 (C-5), 33.2 (C-23), 31.5 (C-16), 30.8 (C-4), 30.4 (C-15), 23.9 (C-18), 20.7 (C-21), 20.2 (C-11), 20.1 (C-12), 19.1 (C-29), 17.2 (C-19), 15.1 (C-27)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 5 为杯苋甾酮。

**化合物 6:** 白色针晶(二氯甲烷-甲醇); mp 139~140 °C; Liebermann-Burchard 反应阳性; 经 TLC 与 β-谷甾醇对照品对照分析, 3 种溶剂系统展开, 其 R<sub>f</sub> 值及显色情况均与对照品完全相同。故鉴定化合物 6 为 β-谷甾醇。

**化合物 7:** 黄色粉末; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12.90 (1H, brs, 5-OH), 8.00 (2H, d, J = 7.8 Hz, H-2', 6'), 7.09 (2H, d, J = 7.9 Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 3.84 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 7 为金合欢素。

**化合物 8:** 黄色粉末; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12.95 (1H, brs, 5-OH), 7.91 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.76 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 8 为芹菜素。

**化合物 9:** 黄色粉末; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12.96 (1H, brs, 5-OH), 7.41 (1H, J = 8.7 Hz, H-6'), 7.40 (1H, brs, H-2'), 6.89 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5'), 6.64 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 9 为木犀草素。

**化合物 10:** 淡黄色粉末; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.59 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 6.92 (1H, s, H-5), 6.84 (1H, s, H-8), 6.26 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 6.18 (1H, brs, 7-OH), 3.95 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 10 为东莨菪亭。

**化合物 11:** 淡黄色粉末; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 7.81 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-4), 6.88 (1H, s, H-5), 6.53 (1H, s, H-8), 5.94 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-3), 3.87 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 11 为异东莨菪亭。

**化合物 12:** 黄色粉末; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.83 (1H, s, 1-CHO), 7.42 (2H, m, H-2, 6),

7.04 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 3.97 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 191.0 (1-CHO), 151.8 (C-4), 147.3 (C-3), 130.1 (C-1), 127.7 (C-6), 114.5 (C-5), 109.0 (C-2), 56.3 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 12 为 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛。

**化合物 13:** 黄色粉末; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.53 (2H, m, H-2, 6), 6.94 (1H, m, H-5), 6.18 (1H, brs, 4-OH), 3.94 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 2.55 (3H, s, H-2'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 196.8 (C-1'), 150.4 (C-3), 146.6 (C-4), 130.3 (C-1), 124.0 (C-6), 113.8 (C-5), 109.8 (C-2), 56.1 (3-OCH<sub>3</sub>), 26.2 (C-2')。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 13 为乙酰香子兰酮。

#### 4 讨论

筋骨草属植物在全世界有 40~50 种, 我国有 18 种, 始载于《本草拾遗》, 在民间具有悠久的应用历史。其原植物主要包括苞叶筋骨草 *Ajuga bracteosa* Wall. ex Benth、金疮小草 *Ajuga decumbens* Thunb.、紫背金盘 *Ajuga nipponensis* Makino、痢止蒿 *Ajuga forrestii* Diels 等<sup>[14]</sup>。全草药用, 具有清热解毒、祛痰止咳、凉血止血的功效, 传统用于降血压、降血糖、治疗肺炎及急慢性咽炎等症, 现代研究发现该属植物具有收缩血管、抑菌、抗肿瘤等药理活性<sup>[15]</sup>。目前有关筋骨草属植物的化学成分研究主要集中在上述几种植物, 关于美花圆叶筋骨草的化学成分研究鲜有报道, 本研究通过对其醇提取物进行化学成分研究, 共分离鉴定了 13 个化学成分, 化合物 1~3 为松香烷型二萜、4 为克罗烷型二萜、5~6 为甾体类、7~9 为黄酮类、10~11 为香豆素类、12~13 为酚酸类衍生物, 其中化合物 1、10~13 首次从该属植物中分离得到, 化合物 2~5、7 均为首次从该种植物中分离得到; 本研究通过对美花圆叶筋骨草的化学成分进行初步研究, 明确了其基本化学成分类型, 为今后筋骨草属不同种之间的亲缘关系研究提供参考, 并为该种筋骨草的系统生物活性评价奠定基础。

#### 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 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] 周荣汉, 段金廒. 植物化学分类学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005.
- [3] 杨永昌. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991.

- [4] Lima K S B, Guedes M L S, Silveira E R. Abietane diterpenes from *Hyptis crassifolia* Mart. ex Benth. (Lamiaceae) [J]. *J Braz Chem Soc*, 2015, 26(1): 32-39.
- [5] 王爱国, 吕扬, 冯孝章. 痰止蒿化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1994, 29(12): 899-904.
- [6] Wang B, Wang X N, Shen T, et al. Rearranged abietane diterpenoid hydroquinones from aerial parts of *Ajuga decumbens* Thunb [J]. *Phytochem Lett*, 2012, 5(2): 271-275.
- [7] Camps F, Coll J, Dargallo O, et al. Neo-clerodane diterpenoids from *Ajuga pseudoiva* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(2): 387-389.
- [8] 陈幸, 黎万寿, 梁溢, 等. 川牛膝化学成分的鉴定 [J]. 中草药, 2004, 35(9): 978-979.
- [9] Xu D, Huang Z, Cen Y J, et al. Antifeedant activities of secondary metabolites from *Ajuga nippensis* against adult of striped flea beetles, *Phyllotreta striolata* [J]. *J Pest Sci*, 2009, 82(2): 195-202.
- [10] 孙占平, 桂丽萍, 郭远强, 等. 金疮小草化学成分的分  
离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 29(10): 758-764.
- [11] Fu M Q, Xiao G S, Wu J J, et al. Chemical constituents from *Pericarpium Citri Reticulatae* [J]. *Chin Herb Med*, 2017, 9(1): 86-91.
- [12] Ito J, Chang F R, Wang H K, et al. Anti-AIDS agents. 48.<sup>1</sup> Anti-HIV activity of moronic acid derivatives and the new melliferone-related triterpenoid isolated from *Brazilian propolis* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(10): 1278-1281.
- [13] 潘晓辉, 李硕, 李瑜. 驼绒藜化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 290-293.
- [14] Ni B R, Dong X X, Fu J, et al. Phytochemical and biological properties of *Ajuga decumbens* (Labiatae): A Review [J]. *Tropical J Pharm Res*, 2015, 14(8): 1525-1536.
- [15] 蔡祯艳, 易刚强, 李云耀, 等. 筋骨草属植物中新克罗烷型二萜类成分的核磁共振谱图特征 [J]. 中南药学, 2014, 12(11): 1108-1112.