

## 裸花紫珠叶中 1 个新的环烯醚萜苷

马员宇<sup>1,2</sup>, 付辉政<sup>2\*</sup>, 潘 蕾<sup>2</sup>, 王 杰<sup>2</sup>, 周志强<sup>2</sup>, 黄 波<sup>2</sup>, 罗跃华<sup>2\*</sup>

1. 南昌大学药学院, 江西 南昌 330006

2. 江西省药品检验检测研究院, 江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心, 江西 南昌 330029

**摘要:** 目的 研究裸花紫珠 *Callicarpa nudiflora* 的化学成分。方法 利用硅胶、MPLC 柱色谱、高效制备液相色谱等色谱方法进行分离纯化, 根据理化常数测定及波谱数据分析鉴定化合物结构。结果 从裸花紫珠叶 80%乙醇提取物中分离得到 5 个化合物, 分别鉴定为 6'-*O*-咖啡酰基益母草苷(1)、木犀草素(2)、5,4'-二羟基-3,7,3'-三甲氧基黄酮(3)、木犀草素-4'-*O*-(6''-*E*-咖啡酰)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(4)、2α,3α,19α,23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸(5)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为裸花紫珠苷 A1。

**关键词:** 裸花紫珠; 环烯醚萜苷; 6'-*O*-咖啡酰基益母草苷; 裸花紫珠苷 A1; 木犀草素; 5,4'-二羟基-3,7,3'-三甲氧基黄酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)08-1746-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.08.002

## A new iridoid glycoside from leaves of *Callicarpa nudiflora*

MA Yuan-yu<sup>1,2</sup>, FU Hui-zheng<sup>2</sup>, PAN Lei<sup>2</sup>, WANG Jie<sup>2</sup>, ZHOU Zhi-qiang<sup>2</sup>, HUANG Bo<sup>2</sup>, LUO Yue-hua<sup>2</sup>

1. Jiangxi Center for Drug Evaluation, Nanchang 330006, China

2. Jiangxi Provincial Institute for Drug Control, Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Drug and Medical Device Quality, Nanchang 330029, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents of the leaves of *Callicarpa nudiflora*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography on silica gel, MPLC, and PHPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectroscopic analysis. **Results** Five compounds were isolated from the leaves of *C. nudiflora* and elucidated as 6'-*O*-caffeoyl-ajugol (1), luteolin (2), 5,4'-dihydroxy-3,7,3'-trimethoxyflavone (3), luteolin-4'-*O*-(6''-*E*-caffeoyl)-β-*D*-glucopyranoside (4), and 2α,3α,19α,23-tetrahydroxyurs-12-en-28-ursolic acid (5). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named nudifloside A1.

**Key words:** *Callicarpa nudiflora* Hook. et Arm.; iridoid glycosides; 6'-*O*-caffeoyl-ajugol; nudifloside A1; luteolin; 5,4'- dihydroxy-3,7,3'-trimethoxyflavone

裸花紫珠 *Callicarpa nudiflora* Hook. et Arm. 为马鞭草科紫珠属植物, 裸花紫珠药用部位为地上干燥部分, 是一种海南大宗性道地药材, 同时也是海南黎族医生常用药材之一<sup>[1-2]</sup>, 主要具有止血、祛瘀和止痛功效<sup>[3-6]</sup>, 常被用作一种化痰祛瘀的民间中药<sup>[7]</sup>。据报道, 从裸花紫珠叶提取的化合物有黄酮类、三萜类、苯丙素苷类等<sup>[8-9]</sup>, 具有止血、抗血栓形成、抗炎、抑菌、细胞毒活性、增强免疫等药

理活性<sup>[10-14]</sup>。笔者在前期研究基础上, 继续对裸花紫珠的化学成分进行了研究, 利用各种色谱技术从裸花紫珠 80%乙醇提取物正丁醇部位中分离鉴定了 5 个化合物, 分别鉴定为 6'-*O*-咖啡酰基益母草苷(6'-*O*-caffeoyl-ajugol, 1)、木犀草素(luteolin, 2)、5,4'-二羟基-3,7,3'-三甲氧基黄酮(5,4'-dihydroxy-3,7,3'-trimethoxyflavone, 3)、木犀草素-4'-*O*-(6''-*E*-咖啡酰)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷[luteolin-4'-*O*-(6''-*E*-

收稿日期: 2017-12-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81373955); 江西省自然科学基金资助项目(20142BAB205085); 校级创新基金(CX2016291)

作者简介: 马员宇(1992—), 女, 在读硕士, 主要从事中药活性成分研究。

\*通信作者 付辉政, 副研究员。Tel: (0791)88158716 E-mail: fhzhz620@sohu.com

罗跃华, 主任中药师。Tel: (0791)88158689 E-mail: emailuo@sohu.com

caffeoyl)- $\beta$ -D-glucopyranoside, 4]、2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸 (2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,23-tetrahydroxyurs-12-en-28-ursolic acid, 5)。化合物 1 为新化合物,命名为裸花紫珠苷 A1。

### 1 仪器与材料

Agilent Technologies 1260 液相色谱仪、安捷伦 1200 型制备液相色谱仪 (美国安捷伦科技有限公司); Buchi 中压液相制备色谱仪 (瑞士步琪公司); Sartorius BP211D 型电子天平 (德国赛托利斯集团); UV-260 紫外分光光度计 (日本岛津公司); RY-1G 熔点测定仪 (中国天津天光光学仪器有限公司); Autopol IV-T/V 旋光仪 (美国 DKSH 公司); Varian UNITY INOVA 600 超导核磁共振仪 (美国 Varian 公司); Micromass ZabSpec 质谱仪 (美国 Micromass 公司); Waters ACQUITY UPLC/Xevo G2 Q TOF 高分辨质谱仪 (美国 Waters 公司); 电热恒温水浴锅 (上海跃进医疗器械厂); EYELA SB-1000 旋转蒸发器、EYELA A-1000 S 型循环水真空泵 (日本 EYELA 公司); C<sub>18</sub> 反相填料、制备色谱柱 (250 mm×20 mm, 10  $\mu$ m) 为日本 YMC 产品; D-101 大孔树脂为安徽三星树脂科技有限公司产品; 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产; 乙腈为色谱纯, 水为娃哈哈纯净水, 其他所用试剂均为分析纯。

裸花紫珠采自海南省五指山市, 经江西省药品检测研究院袁桂平主任药师鉴定为马鞭草科植物裸花紫珠 *Callicarpa nudiflora* Hook. et Arm. 的叶, 标本 (LHZZ20140926) 保存于江西省药品检测研究院标本室。

### 2 提取与分离

裸花紫珠干燥叶 (70 kg), 粉碎, 用 10 倍量 80% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h。提取液浓缩至适量, 依次用二氯甲烷、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 萃取液分别减压浓缩至干, 得二氯甲烷部分 (3 kg)、醋酸乙酯部分 (6 kg)、正丁醇部分 (8 kg)。将正丁醇部分与硅胶拌样, 装入索氏提取器中, 依次用醋酸乙酯、醋酸乙酯-丙酮 (1:1)、丙酮、丙酮-甲醇 (1:1)、甲醇加热回流提取, 将丙酮提取液减压浓缩, 得丙酮浸膏 (87 g)。丙酮浸膏经正相硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (3:1) 洗脱, 将洗脱液进行薄层检测, 合并类似洗脱流分, 得到 15 个组分 Fr. 1~15, Fr. 4 经过中压反相柱色谱, 乙腈-水 (20:80→40:60, 体积流量 20 mL/min) 梯度洗脱, 经高效液相色谱检测后, 合并相同组分, 得到 12 个组

分 Fr. 4-1~4-12。Fr. 4-6 以乙腈-0.1%三氟乙酸水溶液 (37:63) 为流动相, 经制备液相色谱制备得到化合物 1 (58 mg) 和 3 (15 mg)。Fr. 4-9 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (95:5→75:25) 梯度洗脱, 将洗脱液进行薄层检测, 合并类似洗脱流分, 得到 9 个组分 Fr. 4-9-1~4-9-9。Fr. 4-9-5 以甲醇-水 (65:35) 为流动相, 经制备 HPLC 分离得到化合物 2 (21 mg)、4 (12 mg) 和 5 (16 mg)。

取化合物 1 (2 mg), 加入 2 mol/L 盐酸 2 mL, 密封, 80  $^{\circ}$ C 水浴中反应 4 h, 用等体积三氯甲烷萃取 2 次, 将水层减压浓缩至干, 加入 1 mL 无水吡啶和 2 mg L-半胱氨酸甲酯盐酸盐, 混合均匀, 60  $^{\circ}$ C 加热 2 h 后, 反应产物用氮气吹干, 干燥, 加入 0.2 mL 三甲基硅烷咪唑, 60  $^{\circ}$ C 加热 2 h 后, 将反应液转移至 2 mL 水中, 用等体积的正己烷萃取 3 次, 合并萃取液, 得到化合物 1 水解单糖的糖噻唑三甲基硅醚衍生物溶液。取标准单糖 1 mg, 自“加入 1 mL 无水吡啶和 2 mg L-半胱氨酸甲酯盐酸盐”起同法操作, 得到标准单糖的糖噻唑三甲基硅醚衍生物溶液。分别取上述糖噻唑三甲基硅醚衍生物溶液各 1  $\mu$ L 进行气相色谱分析。气相色谱条件: 毛细管柱 HP-5 (30 m×0.25 mm, 0.25  $\mu$ m); 气化温度 250  $^{\circ}$ C; 程序升温条件: 初始温度 160  $^{\circ}$ C, 然后升温至 280  $^{\circ}$ C (升温速率 5  $^{\circ}$ C/min), 280  $^{\circ}$ C 保持 10 min; 检测器 FID; 检测温度 280  $^{\circ}$ C; 载气为氮气。通过对比单糖标准品和化合物 1 的保留时间 ( $t_R$ ), 将化合物 1 中  $t_R=19.057$  min 出现的峰归属于 D-葡萄糖。

### 3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色粉末, 溶于醋酸乙酯、丙酮、正丁醇、吡啶、甲醇等有机试剂, mp 196~197  $^{\circ}$ C,  $[\alpha]_D^{20} -46^{\circ}$  (c 0.1, MeOH), UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 228, 312。超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱给出准分子离子峰  $m/z$  533.163 5  $[M+Na]^+$  (C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub>Na, 计算值 533.163 5), 结合 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 谱确定其分子式为 C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub>。酸水解及衍生化气相分析检出 D-葡萄糖。

<sup>1</sup>H-NMR 谱低场区显示 1 组反式双键质子信号  $\delta_H$  7.46 (1H, d,  $J=15.8$  Hz, H-7''), 6.27 (1H, d,  $J=15.8$  Hz, H-8''); 1 组 ABX 芳香质子信号  $\delta_H$  7.04 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2''), 6.74 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-5''), 6.98 (1H, dd,  $J=8.2, 2.0$  Hz, H-6''); 1 个糖的端基质子信号  $\delta_H$  4.51 (1H, d,  $J=7.9$  Hz); 此外, <sup>1</sup>H-NMR 谱还给出 1 组特征环烯醚萜骨架信号  $\delta_H$  6.14 (1H,

dd,  $J = 6.2, 2.0$  Hz), 5.22 (1H, d,  $J = 2.6$  Hz), 4.82 (1H, dd,  $J = 6.2, 3.1$  Hz), 3.70 (1H, m), 2.51 (1H, m), 2.33 (1H, dd,  $J = 9.8, 2.4$  Hz), 1.83 (1H, dd,  $J = 12.9, 6.1$  Hz), 1.63 (1H, dd,  $J = 12.9, 5.4$  Hz), 1.11 (3H, s)。<sup>13</sup>C-NMR 谱显示 24 个碳信号, 其中, 1 个酯羰基信号  $\delta_C$  166.5; 1 组反式双键碳信号:  $\delta_C$  113.7 和 145.7; 1 组顺式双键碳信号:  $\delta_C$  105.1 和 138.7; 1 个芳环碳信号  $\delta_C$  125.3, 114.8, 145.3, 148.7, 115.7, 121.5; 1 个糖分子碳信号:  $\delta_C$  97.6 (C-1'), 73.1 (C-2'), 75.6 (C-3'), 70.0 (C-4'), 73.9 (C-5'), 63.3 (C-6')。这些数据表明化合物 1 中存在 1 个咖啡酰基和 1 个葡萄糖单元。将化合物 1 核磁数据与已知化合物 6''-O-caffeoylharpagide<sup>[15]</sup>进行比较, 两者数据相似, 但少 1 个羟基信号。

在 HMBC 中 (图 1), 葡萄糖的端基 H-1'' ( $\delta_H$  4.51) 和环烯醚萜苷元的 C-1 ( $\delta_C$  91.7) 相关, 表明葡萄糖单元连接在环烯醚萜苷元的 C-1 位, 另外, 葡萄糖的 H-6'' ( $\delta_H$  4.40, 3.66) 和酯羰基碳 ( $\delta_C$  166.5) 相关, 表明咖啡酰基连接在葡萄糖的 C-6。

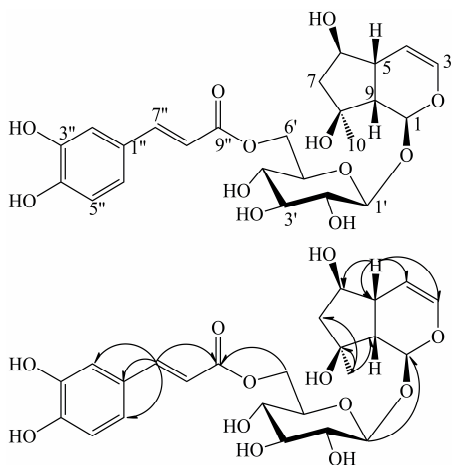


图 1 化合物 1 的结构和主要的 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

在 NOESY 谱中, 观察到 H-1 与 H-10 相关以及 H-10 与 H-6 相关, 说明 C-6 和 C-8 位羟基均为  $\beta$  构型; 同时, 观察到 H-5 和 H-9 相关, 说明环烯醚萜苷元 2 个环为顺式耦合。综上所述, 化合物 1 结构鉴定为 6'-O-咖啡酰基益母草苷, 命名为裸花紫珠苷 A1, 结构见图 1。具体核磁数据见表 1。

化合物 2: 黄色粉末, 分子式为  $C_{15}H_{10}O_6$ , ESI-MS  $m/z$ : 285  $[M-H]^-$ , 287  $[M+H]^+$ , 309  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 7.44 (1H, dd,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, H-6'), 7.40 (1H,

d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 6.91 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5'), 6.69 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 6.22 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 163.8 (C-2), 102.9 (C-3), 181.6 (C-4), 157.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.0 (C-7), 93.8 (C-8), 161.5 (C-9), 103.7 (C-10), 119.0 (C-1), 113.3 (C-2'), 145.6 (C-3'), 149.6 (C-4), 116.0 (C-5'), 121.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 鉴定化合物 2 为木犀草素。

化合物 3: 黄色粉末, 分子式为  $C_{18}H_{16}O_7$ , ESI-MS  $m/z$ : 343  $[M-H]^-$ , 379  $[M+Cl]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 12.65 (1H, s, 5-OH), 7.70 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.0$  Hz, H-6'), 7.05 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.45 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.36 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 3.98 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.88 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.86 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 156.7 (C-2), 138.8 (C-3), 178.7 (C-4), 162.0 (C-5), 97.8 (C-6), 165.4 (C-7), 92.2 (C-8), 155.9 (C-9), 106.0 (C-10), 122.4 (C-1'), 110.9 (C-2'), 146.3 (C-3'), 148.3 (C-4'), 114.6 (C-5'), 122.7 (C-6'), 60.2 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (3'-OCH<sub>3</sub>), 55.8 (7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 鉴定化合物 3 为 5,4'-二羟基-3,7,3'-三甲氧基黄酮。

化合物 4: 黄色粉末, 分子式为  $C_{30}H_{26}O_{14}$ , ESI-MS  $m/z$ : 609  $[M-H]^-$ , 645  $[M+Cl]^-$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 7.50 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-7'''), 7.50 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 7.43 (1H, dd,  $J = 8.7, 2.0$  Hz, H-6'), 7.23 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-5'), 7.06 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2'''), 7.03 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.7$  Hz, H-6'''), 6.76 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5'''), 6.72 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 6.31 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-8'''), 6.21 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6), 5.00 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1''), 4.45 (1H, dd,  $J = 11.8, 2.1$  Hz, H-6''a), 4.24 (1H, dd,  $J = 11.9, 6.3$  Hz, H-6''b), 3.77 (1H, m, H-5''), 3.39 (1H, m, H-2''), 3.39 (1H, m, H-3''), 3.30 (1H, m, H-4''); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 163.3 (C-2), 103.9 (C-3), 181.9 (C-4), 161.6 (C-5), 99.1 (C-6), 164.5 (C-7), 94.2 (C-8), 157.5 (C-9), 104.1 (C-10), 124.9 (C-1'), 113.8 (C-2'), 147.1 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.0 (C-5'), 118.5 (C-6'), 100.9 (C-1''), 73.3 (C-2''), 75.8 (C-3''), 70.1 (C-4''), 74.1 (C-5''), 63.4 (C-6''), 125.6 (C-1'''), 114.9 (C-2'''), 145.8 (C-3'''), 148.7 (C-4'''),

表 1 化合物 1 的  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  波谱数据 (600/150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  
 Table 1  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  data of compound 1 (600/150 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )

碳位	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	HMBC
环烯醚萜苷元			
1	5.22 (1H, d, $J = 2.6$ Hz)	91.7	C-3, C-4, C-8, C-9
3	6.14 (1H, dd, $J = 6.2, 2.0$ Hz)	138.7	C-1, C-4, C-5
4	4.82 (1H, dd, $J = 6.2, 3.1$ Hz)	105.1	C-3, C-5, C-6
5	2.51 (1H, m)	40.0	C-3, C-4, C-6, C-7, C-9
6	3.70 (1H, m)	77.1	C-4, C-5, C-7, C-8
7	1.83 (1H, dd, $J = 12.9, 6.1$ Hz)	49.9	C-5, C-6, C-8, C-9
	1.63 (1H, dd, $J = 12.9, 5.4$ Hz)		
8		76.5	
9	2.33 (1H, dd, $J = 9.8, 2.4$ Hz)	49.7	C-1, C-5, C-7, C-8
10	1.11 (3H, s)	25.0	C-7, C-8, C-9
咖啡酰基			
1''		125.3	
2''	7.04 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	114.8	C-1'', C-3'', C-4'', C-6'', C-7''
3''		145.3	
4''		148.7	
5''	6.74 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)	115.7	C-1'', C-3'', C-4'', C-6''
6''	6.98 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz)	121.5	C-1'', C-2'', C-3'', C-4'', C-5'', C-7''
7''	7.46 (1H, d, $J = 15.8$ Hz)	145.7	C-1'', C-2'', C-6'', C-8'' C-9''
8''	6.27 (1H, d, $J = 15.8$ Hz)	113.7	C-1'', C-7'', C-9''
9''		166.5	
葡萄糖基			
1'	4.51 (1H, d, $J = 7.9$ Hz)	97.6	C-1, C-2', C-3'
2'	3.02 (1H, m)	73.1	C-3', C-4'
3'	3.17 (1H, m)	75.6	C-2', C-4'
4'	3.18 (1H, m)	70.0	C-2', C-3', C-5'
5'	3.44 (1H, m)	73.9	C-4'
6'	4.40 (1H, dd, $J = 11.8, 6.2$ Hz)	63.3	C-9'', C-5', C-4'
	3.66 (1H, dd, $J = 11.8, 1.7$ Hz)		

116.0 (C-5'''), 121.6 (C-6'''), 145.6 (C-7'''), 113.9 (C-8'''), 166.7 (C-9'''). 以上数据与文献报道一致<sup>[18]</sup>, 鉴定化合物 4 为木犀草素-4'-*O*-(6''-*E*-咖啡酰)- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 5: 白色粉末, 分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6$ , ESI-MS  $m/z$ : 503  $[\text{M}-\text{H}]^-$ , 527  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 5.57 (1H, brs, H-12), 4.27 (1H, m, H-2 $\beta$ ), 4.13 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-3 $\beta$ ), 3.90 (1H, d,  $J = 10.7$  Hz, H-23a), 3.73 (1H, d,  $J = 10.7$  Hz, H-23b), 3.02 (1H, s, H-18), 1.65 (3H, s, 27- $\text{CH}_3$ ), 1.40 (3H, s, 29- $\text{CH}_3$ ), 1.11 (3H, s, 26- $\text{CH}_3$ ), 1.00 (3H, s, 25- $\text{CH}_3$ ),

0.85 (3H, s, 24- $\text{CH}_3$ ), 1.09 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-30);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 42.5 (C-1), 66.4 (C-2), 78.9 (C-3), 42.7 (C-4), 43.7 (C-5), 18.5 (C-6), 33.3 (C-7), 40.6 (C-8), 47.8 (C-9), 38.5 (C-10), 24.2 (C-11), 128.0 (C-12), 140.1 (C-13), 42.0 (C-14), 29.3 (C-15), 26.4 (C-16), 48.4 (C-17), 54.7 (C-18), 72.8 (C-19), 42.3 (C-20), 27.1 (C-21), 38.5 (C-22), 71.3 (C-23), 17.1 (C-24), 17.8 (C-25), 17.4 (C-26), 24.8 (C-27), 180.9 (C-28), 27.0 (C-29), 16.9 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 5 为 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸。

## 参考文献

- [1] 刘明生. 黎药学概论 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [2] Dan Y, Qian Z Z, Liu Y Z, *et al*, New collection of crude drugs in *Chinese Pharmacopoeia 2010 I. Callicarpa* Linn. and related items [J]. *Chin Herb Med*, 2010, 2(4): 272-288.
- [3] 蔡金平, 董琳, 关薇薇, 等. 裸花紫珠的研究进展 [J]. *现代药物与临床*, 2012, 27(1): 60-64.
- [4] 中国人民解放军第一六二医院. 裸花紫珠的临床应用 [J]. *中草药*, 1972, 3(2): 42-44.
- [5] 中国医学科学院药用植物资源开发研究所, 中国医学科学院药物研究所, 北京医科大学药学院, 等. *中药志* (第5册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1994.
- [6] Zhou Z Q, Wei X Y, Fu H Z, *et al*. Chemical constituents of *Callicarpa nudiflora* and their anti-platelet aggregation activity [J]. *Fitoterapia*, 2013, 88: 91-95.
- [7] 广东省植物研究所. *海南植物志* [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [8] 高飞鹏, 汪豪, 叶文才, 等. 裸花紫珠叶的化学成分 [J]. *中国药科大学学报*, 2010, 41(2): 120-123.
- [9] 王祝年, 韩壮, 崔海滨, 等. 裸花紫珠的化学成分 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2007, 15(4): 359-362.
- [10] 蔡金平, 董琳, 关薇薇, 等. 裸花紫珠的研究进展 [J]. *现代药物与临床*, 2012, 27(1): 60-64.
- [11] 谢泳超, 谷陟欣, 朱丽, 等. 裸花紫珠联合万古霉素对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌致大鼠肺炎模型的协同抗菌作用研究 [J]. *中草药*, 2016, 47(17): 3070-3073.
- [12] 陈颖, 杨国才. 裸花紫珠抗炎作用及增强免疫功能的实验研究 [J]. *广东微量元素科学*, 2006, 13(8): 39-41.
- [13] 梁纪军, 徐凯, 李留法, 等. 裸花紫珠总黄酮的抗炎、止血作用研究 [J]. *现代中西医结合杂志*, 2009, 18(26): 3161-3162.
- [14] 冯世秀, 张旻, 易博, 等. 裸花紫珠化学成分与药理活性研究进展 [J]. *中草药*, 2017, 48(5): 1015-1026.
- [15] Chen B, Liu Y, Liu H W, *et al*. Iridoid and aromatic glycosides from *Scrophularia ningpoensis* HEMSLE. and their inhibition of  $[Ca^{2+}]_i$  increase induced by KCl [J]. *Chem Biodiver*, 2008, 5(9): 1723-1735.
- [16] 褚纯隽, 李显伦, 夏龙. 乌饭树叶的抗补体活性成分研究 [J]. *中草药*, 2014, 45(4): 458-465.
- [17] Ali H A, Chowdhury A K A, Rahman A K M, *et al*. Pachypodol, a flavonol from the leaves of *Calycopteris floribunda*, inhibits the growth of Caco 2 colon cancer cell line *in vitro* [J]. *Phytother Res*, 2008, 22(12): 1684-1687.
- [18] Xi Z X, Chen W S, Wu Z J, *et al*. Anti-complementary activity of flavonoids from *Gnaphalium affine* D. Don [J]. *Food Chem*, 2012, 130(1): 165-170.
- [19] Seto T, Tanaka T, Tanaka O, *et al*.  $\beta$ -glucosyl esters of 19 $\alpha$ -hydroxyursolic acid derivatives in leaves of *Rubus* species [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(12): 2829-2832.