

紫花地丁的化学成分研究

杜冬生, 秦 艳, 程志红*, 陈道峰*

复旦大学药学院 生药学教研室, 上海 201203

摘要: 目的 研究紫花地丁 *Viola yedoensis* 干燥带根全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱及半制备高效液相色谱法分离纯化; 通过核磁共振等波谱数据分析鉴定化合物的结构。结果 从紫花地丁全草 95%乙醇提取物的石油醚和醋酸乙酯部位中共分离得到 23 个化合物, 分别鉴定为 pubinernoid A (1)、(2*R*,6*R*,9*R*)-2,9-二羟基-4-巨豆烯-3-酮 (2)、3*S*,5*R*-二羟基-6*R*,7-巨豆二烯-9-酮 (3)、去氢催吐萝芙醇 (4)、布卢姆醇 A (5)、布卢姆醇 B (6)、齐墩果酸 (7)、2*α*,3*α*-二羟基乌苏-12-烯-28-酸 (8)、1*α*,2*α*,3*β*-三羟基齐墩-12-烯-28-酸 (9)、2*α*,19*α*-二羟基乌苏酸 (10)、3*α*-羟基木栓烷-2-酮 (11)、7-oxopetrosterol (12)、3*β*-羟基-豆甾-5-烯-7-酮 (13)、丁香脂素 (14)、落叶松脂醇 (15)、瑞香新素 (16)、伞形花内酯 (17)、对羟基桂皮酸甲酯 (18)、对羟基苯丙酸 (19)、对羟基苯甲醛 (20)、对甲氧基苯甲醛 (21)、对甲氧基苯甲酸 (22) 和 5-羟甲基糠醛 (23)。结论 除化合物 17 为首次从该植物中分离得到外, 其余化合物均为首次从堇菜属植物中分离得到。

关键词: 紫花地丁; 去氢催吐萝芙醇; 布卢姆醇 A; 落叶松脂醇; 瑞香新素; 伞形花内酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)09-2007-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.09.005

Chemical constituents of *Viola yedoensis*

DU Dong-sheng, QIN Yan, CHENG Zhi-hong, CHEN Dao-feng

Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, Fudan University, Shanghai 201203, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents of the whole plants of *Viola yedoensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography over silica gel and Sephadex LH-20, as well as on the semi-preparative HPLC. The structures of the isolates were identified by the NMR spectroscopic method. **Results** Twenty-three compounds were isolated and their structures were identified as pubinernoid A (1), (2*R*,6*R*,9*R*)-2,9-dihydroxy-4-megastigmen-3-one (2), 3*S*,5*R*-dihydroxy-6*R*,7-megastigmadien-9-one (3), dehydrovomifoliol (4), blumenol A (5), blumenol B (6), oleanolic acid (7), 2*α*,3*α*-dihydroxyurs-12-ene-28-oic acid (8), 1*α*,2*α*,3*β*-trihydroxyolean-12-ene-28-oic acid (9), 2*α*,19*α*-dihydroxyursolic acid (10), 3*α*-hydroxyfriedel-2-one (11), 7-oxopetrosterol (12), 7-oxositosterol (13), syringaresinol (14), lariciresinol (15), daphneticin (16), umbelliferone (17), *trans-p*-hydroxycinnamic acid methyl ester (18), *p*-hydroxyphenylpropionic acid (19), *p*-hydrobenzaldehyde (20), *p*-methoxybenzaldehyde (21), *p*-methoxybenzoic acid (22), and 5-hydroxymethyl-2-furfural (23). **Conclusion** Compounds 1—16 and 18—23 are isolated from the genus *Viol* for the first time, and compound 17 is isolated from the plant for the first time.

Key words: *Viola yedoensis* Makino; dehydrovomifoliol; blumenol A; lariciresinol; daphneticin; umbelliferone

紫花地丁为堇菜科 (Violaceae) 堇菜属植物紫花地丁 *Viola yedoensis* Makino 的干燥带根全草; 具有清热解毒、凉血消肿的功效, 主要用于疗疮肿毒、痈疽发背等症^[1]。文献报道紫花地丁提取物具有抗炎、抗菌、抗 HIV 和免疫调节等作用^[2]。目前为止已从该植物中主要发现黄酮及其苷类 (包括氧苷和

碳苷)、香豆素类、酰胺生物碱类^[2]和倍半萜类^[3]等成分。本课题组前期研究发现, 紫花地丁醇提物的石油醚萃取部位和醋酸乙酯萃取部位具有良好的缓解脂多糖 (LPS) 诱导家兔发热^[4]和抑制 LPS 诱导小鼠急性肺损伤^[5]的作用。为了了解紫花地丁上述解热和抗炎作用活性部位石油醚部位和醋酸乙酯部

收稿日期: 2018-01-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81073025)

作者简介: 杜冬生 (1983—), 男, 博士, 研究方向为中药药效物质基础及质量控制研究。

*通信作者 程志红 (1973—), 副研究员。Tel: (021)51980157 E-mail: chengzh@fudan.edu.cn

陈道峰 (1965—), 教授。Tel: (021)51980135 E-mail: dfchen@shmu.edu.cn

位的化学成分,本研究对紫花地丁进行了化学成分的研究,从其带根全草的 95%乙醇提取物的石油醚部位和醋酸乙酯部位中共分得 23 个化合物,分别鉴定为 pubinernoid A (1)、(2*R*,6*R*,9*R*)-2,9-二羟基-4-巨豆烯-3-酮 [(2*R*,6*R*,9*R*)-2,9-dihydroxy-4-megastigmen-3-one, 2]、3*S*,5*R*-二羟基-6*R*,7-巨豆二烯-9-酮 (3*S*,5*R*-dihydroxy-6*R*,7-megastigmadien-9-one, 3)、去氢催吐萝芙醇 (dehydrovomifoliol, 4)、布卢姆醇 A (blumenol A, 5)、布卢姆醇 B (blumenol B, 6)、齐墩果酸 (oleanolic acid, 7)、2*α*,3*α*-二羟基乌苏-12-烯-28-酸 (2*α*,3*α*-dihydroxyurs-12-ene-28-oic acid, 8)、1*α*,2*α*,3*β*-三羟基齐墩-12-烯-28-酸 (1*α*,2*α*,3*β*-trihydroxyolean-12-ene-28-oic acid, 9)、2*α*,19*α*-二羟基乌苏酸 (2*α*,19*α*-dihydroxyursolic acid, 10)、3*α*-羟基木栓烷-2-酮 (11)、7-oxopetrosterol (12)、3*β*-羟基-豆甾-5-烯-7-酮 (7-oxositosterol, 13)、丁香脂素 (syringaresinol, 14)、落叶松脂醇 (lariciresinol, 15)、瑞香新素 (daphneticin, 16)、伞形花内酯 (umbelliferone, 17)、对羟基桂皮酸甲酯 (*trans-p*-hydroxycinnamic acid methyl ester, 18)、对羟基苯丙酸 (*p*-hydroxyphenylpropionic acid, 19)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydrobenzaldehyde, 20)、对甲氧基苯甲醛 (*p*-methoxybenzaldehyde, 21)、对甲氧基苯甲酸 (*p*-methoxybenzoic acid, 22) 和 5-羟甲基糠醛 (5-hydroxymethyl-2-furfural, 23)。化合物 1~16、18~23 为首次从堇菜属植物中分离得到,化合物 17 为首次从该植物中分离得到。C₁₃ 降倍半萜 (化合物 2~6) 为首次从该属植物中分得的结构类型。

1 仪器与材料

EasySep-1010 型半制备液相色谱仪 (上海通微分析技术有限公司); Bruker DRX 400 MHz 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); 柱色谱硅胶 H (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶 (瑞典 Pharmacia 公司); 薄层色谱板 HGF₂₅₄ (烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂); 色谱纯乙腈和色谱纯甲醇 (国药集团化学试剂有限公司); 石油醚、丙酮和乙酸乙酯等试剂为分析纯。

紫花地丁药材购于上海华宇药业有限公司,经复旦大学药学院生药学教研室程志红副研究员鉴定为堇菜科堇菜属紫花地丁 *Viola yedoensis* Makino 的干燥带根全草,标本 (DH2008082905) 保存于复旦大学药学院生药学教研室。

2 提取与分离

干燥紫花地丁带根全草 20 kg, 室温下以 95% 乙醇渗漉提取 4 次, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏 812 g; 浸膏悬浮于蒸馏水中, 依次用石油醚和醋酸乙酯萃取, 萃取液经减压浓缩, 分别得到石油醚萃取物 323 g 和醋酸乙酯萃取物 180 g。

取石油醚萃取物经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (50:1、30:1、20:1、10:1、5:1、1:1) 梯度洗脱, 在薄层色谱检测下合并相同流分得到 6 个组分。其中组分 3 经硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱反复分离纯化得到化合物 1 (16 mg)、2 (14 mg)、3 (8 mg)、4 (20 mg) 和 5 (23 mg); 组分 4 经硅胶柱色谱纯化得到化合物 6 (30 mg)。取醋酸乙酯萃取物 (180 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (1:0、50:1、30:1、20:1、10:1、5:1、1:1) 梯度洗脱得到 7 个组分。组分 3 经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离纯化得到化合物 7 (28 mg)、8 (20 mg)、9 (12 mg)、10 (9 mg)、11 (9 mg)、12 (10 mg) 和 13 (9 mg)。组分 4 经反复反相硅胶柱色谱分离得到化合物 14 (25 mg)、15 (26 mg) 和 16 (33 mg)。组分 5 经半制备液相色谱, 以甲醇-水梯度洗脱得到化合物 17 (6 mg)、18 (22 mg)、20 (28 mg)、21 (12 mg) 和 22 (6 mg)。组分 6 经反复反相硅胶柱色谱分离得到化合物 19 (21 mg) 和 23 (13 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色片状结晶 (CHCl₃)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.69 (1H, s, H-6), 4.27~4.38 (1H, m, H-2), 2.45 (1H, dt, *J* = 13.4, 2.4 Hz, H-3b), 2.03 (1H, dt, *J* = 13.4, 2.4 Hz, H-1b), 1.75~1.81 (1H, m, H-3a), 1.56 (1H, dd, *J* = 14.3, 3.6 Hz, H-1a), 1.78 (1H, s, CH₃-11), 1.47 (1H, s, CH₃-9), 1.28 (1H, s, CH₃-10); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 47.0 (C-1), 65.9 (C-2), 45.5 (C-3), 86.3 (C-4), 182.7 (C-5), 112.4 (C-6), 170.9 (C-7), 35.8 (C-8), 26.5 (C-9), 30.2 (C-10), 26.0 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 1 为 pubinernoid A。

化合物 2: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ: 5.97 (1H, s, H-4), 4.22 (1H, s, H-2), 3.76 (1H, m, H-9), 2.07 (1H, m, H-6), 2.01 (3H, s, H-13), 1.59 (2H, m, H-8), 1.55 (1H, m, H-7a), 1.29 (1H, m, H-7b), 1.26 (3H, s, H-12), 1.23 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-10), 0.89 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz,

acetone- d_6) δ : 42.7 (C-1), 76.1 (C-2), 198.3 (C-3), 122.5 (C-4), 166.7 (C-5), 53.2 (C-6), 24.9 (C-7), 39.0 (C-8), 67.1 (C-9), 23.6 (C-10), 23.9 (C-11), 21.6 (C-12), 24.4 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为 (2*R*,6*R*,9*R*)-2,9-二羟基-4-巨豆烯-3-酮。

化合物 **3**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 5.70 (1H, s, H-8), 4.32 (1H, m, H-3), 2.23 (1H, ddd, J = 12.9, 4.0, 2.0 Hz, H-4a), 2.14 (3H, s, H-10), 1.94 (1H, ddd, J = 12.5, 4.0, 2.0 Hz, H-2a), 1.39 (6H, s, H-12, 13), 1.13 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 35.7 (C-1), 49.2 (C-2), 62.8 (C-3), 49.3 (C-4), 71.2 (C-5), 118.8 (C-6), 197.2 (C-7), 99.8 (C-8), 209.4 (C-9), 31.3 (C-10), 25.6 (C-11), 29.8 (C-12), 30.1 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为 3*S*,5*R*-二羟基-6*R*,7-巨豆二烯-9-酮。

化合物 **4**: 无色针晶 (石油醚-丙酮)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.13 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.50 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 5.86 (1H, s, H-4), 2.63 (1H, d, J = 17.0 Hz, H-2a), 2.28 (3H, s, H-10), 2.24 (1H, d, J = 16.9 Hz, H-2b), 1.88 (3H, s, H-13), 1.07 (3H, s, H-11), 1.03 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 41.2 (C-1), 49.3 (C-2), 196.3 (C-3), 127.0 (C-4), 161.0 (C-5), 78.7 (C-6), 146.3 (C-7), 130.7 (C-8), 197.3 (C-9), 26.6 (CH₃-10), 22.6 (CH₃-11), 23.8 (CH₃-12), 18.0 (CH₃-13)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为去氢催吐萝芙醇。

化合物 **5**: 淡黄色油状物。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.86 (1H, s, H-4), 5.78 (2H, m, H-7, 8), 4.31 (1H, m, H-9), 2.51 (1H, d, J = 16.8 Hz, H-2a), 2.15 (1H, d, J = 16.8 Hz, H-2b), 1.91 (3H, d, J = 1.2 Hz, H-11), 1.23 (3H, d, J = 6.3 Hz, H-10), 1.02 (3H, s, H-13), 1.00 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 42.4 (C-1), 50.7 (C-2), 201.2 (C-3), 127.0 (C-4), 167.4 (C-5), 79.9 (C-6), 136.8 (C-7), 130.1 (C-8), 68.7 (C-9), 23.4 (C-10), 24.4 (C-11), 23.8 (C-12), 19.5 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[10-11], 故鉴定化合物 **5** 为布卢姆醇 A。

化合物 **6**: 淡黄色油状物。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.82 (1H, s, H-4), 3.64 (1H, m, H-9), 2.59 (1H, d, J = 18.0 Hz, H-2a), 2.15 (1H, d, J = 18.0 Hz, H-2b), 2.03 (3H, s, H-11), 1.73 (2H, m, H-7), 1.37

(2H, m, H-8), 1.16 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-10), 1.08 (3H, s, H-13), 1.01 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 42.9 (C-1), 51.0 (C-2), 200.8 (C-3), 126.5 (C-4), 171.8 (C-5), 79.1 (C-6), 35.7 (C-7), 35.3 (C-8), 69.3 (C-9), 23.7 (C-10), 21.8 (C-11), 24.0 (C-12), 24.4 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为布卢姆醇 B。

化合物 **7**: 白色粉末, 10%硫酸乙醇显紫红色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.08 (1H, brs, H-12), 3.02 (1H, m, H-3), 2.64 (1H, m, H-18), 0.96, 0.79, 0.75, 0.73, 0.72, 0.61, 0.59 (各 3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 38.2 (C-1), 26.4 (C-2), 78.4 (C-3), 38.4 (C-4), 55.0 (C-5), 18.0 (C-6), 32.4 (C-7), 39.0 (C-8), 47.4 (C-9), 36.7 (C-10), 22.7 (C-11), 122.0 (C-12), 143.6 (C-13), 41.0 (C-14), 27.4 (C-15), 23.1 (C-16), 46.1 (C-17), 41.3 (C-18), 45.7 (C-19), 30.3 (C-20), 33.5 (C-21), 32.3 (C-22), 27.6 (C-23), 14.9 (C-24), 15.2 (C-25), 16.4 (C-26), 25.5 (C-27), 180.0 (C-28), 32.6 (C-29), 23.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为齐墩果酸。

化合物 **8**: 白色粉末, 10%硫酸乙醇显紫红色。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.26 (1H, brs, H-12), 3.93 (1H, m, H-3), 3.31 (1H, m, H-2), 2.85 (1H, m, H-18), 1.02, 0.90, 0.76, 0.71 (各 3H, s, CH₃), 0.87 (3H, d, J = 7.1 Hz, H-30), 0.81 (3H, d, J = 8.0 Hz, H-29); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 41.7 (C-1), 64.6 (C-2), 77.8 (C-3), 37.5 (C-4), 47.4 (C-5), 17.6 (C-6), 32.6 (C-7), 40.1 (C-8), 46.9 (C-9), 37.9 (C-10), 23.7 (C-11), 124.5 (C-12), 138.5 (C-13), 40.2 (C-14), 27.4 (C-15), 22.9 (C-16), 46.8 (C-17), 52.3 (C-18), 38.8 (C-19), 38.4 (C-20), 30.2 (C-21), 36.3 (C-22), 28.9 (C-23), 21.9 (C-24), 16.2 (C-25), 17.0 (C-26), 23.3 (C-27), 178.3 (C-28), 16.9 (C-29), 21.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为 2 α ,3 α -二羟基乌苏-12-烯-28-酸。

化合物 **9**: 白色粉末, 10%硫酸乙醇显紫红色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.50 (1H, brs, H-12), 4.23 (1H, dd, J = 10.0, 2.8 Hz, H-2), 4.02 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-3), 3.96 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-1), 1.40, 1.30, 1.07, 1.04, 1.02, 1.01, 0.96 (各 3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 74.2 (C-1), 69.5 (C-2), 76.2 (C-3), 38.3 (C-4), 47.9 (C-5), 18.2 (C-6), 33.1 (C-7), 41.1 (C-8), 38.2 (C-9), 38.9 (C-10), 22.7

(C-11), 122.5 (C-12), 144.2 (C-13), 42.9 (C-14), 29.5 (C-15), 28.1 (C-16), 46.2 (C-17), 41.8 (C-18), 45.5 (C-19), 30.3 (C-20), 33.9 (C-21), 33.2 (C-22), 27.9 (C-23), 17.0 (C-24), 17.7 (C-25), 15.9 (C-26), 25.7 (C-27), 179.4 (C-28), 32.2 (C-29), 23.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为 1 α ,2 α ,3 β -三羟基齐墩果-12-烯-28-酸。

化合物 **10**: 白色粉末, 10%硫酸乙醇显紫红色。¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 5.60 (1H, brs, H-12), 4.34 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-2), 3.17 (1H, td, *J* = 13.0, 4.3 Hz, H-3), 1.65, 1.43, 1.28, 1.13, 1.12, 0.95, 0.91 (各 3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 42.6 (C-1), 65.9 (C-2), 79.1 (C-3), 38.6 (C-4), 48.5 (C-5), 18.3 (C-6), 33.3 (C-7), 40.3 (C-8), 47.4 (C-9), 38.4 (C-10), 23.8 (C-11), 127.7 (C-12), 139.7 (C-13), 41.9 (C-14), 29.0 (C-15), 26.1 (C-16), 48.0 (C-17), 54.3 (C-18), 72.4 (C-19), 42.3 (C-20), 26.7 (C-21), 38.2 (C-22), 29.2 (C-23), 16.6 (C-24), 16.4 (C-25), 17.0 (C-26), 24.4 (C-27), 180.5 (C-28), 26.8 (C-29), 22.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为 2 α ,19 α -二羟基乌苏酸。

化合物 **11**: 白色粉末, 10%硫酸乙醇显紫红色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.84 (1H, dd, *J* = 11.0, 2.6 Hz, H-3), 2.54 (1H, dd, *J* = 13.4, 2.6 Hz, H-1a), 2.41 (1H, dd, *J* = 14.2, 13.4 Hz, H-1b), 1.17 (3H, s, 28-CH₃), 1.05 (3H, s, 26-CH₃), 1.02 (3H, s, 24-CH₃), 0.99 (3H, s, 29-CH₃), 0.96 (3H, s, 27-CH₃), 0.93 (3H, s, 30-CH₃), 0.88 (3H, s, 25-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 36.4 (C-1), 212.1 (C-2), 77.2 (C-3), 54.8 (C-4), 38.3 (C-5), 40.5 (C-6), 17.8 (C-7), 53.2 (C-8), 38.0 (C-9), 60.5 (C-10), 35.2 (C-11, 30), 30.6 (C-12), 39.0 (C-13), 38.5 (C-14), 32.5 (C-15), 36.2 (C-16), 30.2 (C-17), 42.8 (C-18), 35.7 (C-19), 28.2 (C-20), 32.9 (C-21), 39.2 (C-22), 10.5 (C-23), 14.0 (C-24), 17.7 (C-25), 20.3 (C-26), 18.3 (C-27), 32.1 (C-28), 31.2 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为 3 α -羟基木栓烷-2-酮。

化合物 **12**: 白色粉末, 10%硫酸乙醇显紫红色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.73 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 3.67 (1H, m, H-3), 1.25 (3H, s, H-19), 1.04 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-29), 0.95 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-21), 0.93 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-28), 0.71 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 36.3 (C-1),

31.2 (C-2), 70.5 (C-3), 41.8 (C-4), 165.1 (C-5), 126.1 (C-6), 202.3 (C-7), 45.1 (C-8), 48.9 (C-9), 38.8 (C-10), 21.2 (C-11), 38.4 (C-12), 43.3 (C-13), 50.2 (C-14), 26.5 (C-15), 28.9 (C-16), 54.9 (C-17), 12.6 (C-18), 17.8 (C-19), 36.1 (C-20), 18.4 (C-21), 33.6 (C-22), 33.3 (C-23), 38.2 (C-24), 27.3 (C-25), 12.0 (C-26), 12.9 (C-27), 19.8 (C-28), 19.3 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为 7-oxopetrosterol。

化合物 **13**: 白色粉末, 10%硫酸乙醇显紫红色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.69 (1H, s, H-6), 3.67 (1H, m, H-3), 1.20 (3H, s, CH₃-19), 0.92 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, 21-CH₃), 0.86 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, 29-CH₃), 0.84 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 26-CH₃), 0.81 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 27-CH₃), 0.68 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 36.4 (C-1), 31.2 (C-2), 70.5 (C-3), 41.8 (C-4), 165.2 (C-5), 126.1 (C-6), 202.3 (C-7), 45.4 (C-8), 49.5 (C-9), 38.3 (C-10), 21.2 (C-11), 38.7 (C-12), 41.5 (C-13), 49.9 (C-14), 26.3 (C-15), 28.5 (C-16), 54.7 (C-17), 12.2 (C-18), 17.3 (C-19), 36.1 (C-20), 18.9 (C-21), 33.9 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为 3 β -羟基-豆甾-5-烯-7-酮。

化合物 **14**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ : 6.68 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.66 (2H, s, H-7, 7'), 4.22 (2H, t, *J* = 8.2 Hz, H-9b, 9b'), 3.82 (14H, m, H-9a, 9a', 4 $\times$ OCH₃), 3.09 (2H, s, H-8, 8'); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ : 133.1 (C-1, 1'), 104.3 (C-2, 2', 6, 6'), 148.6 (C-3, 3', 5, 5'), 136.0 (C-4, 4'), 86.8 (C-7, 7'), 55.3 (C-8, 8'), 72.3 (C-9, 9'), 56.6 (4 $\times$ OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为丁香脂素。

化合物 **15**: 白色无定形粉末。¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ : 6.88 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.86 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.82 (1H, m, H-5), 6.79 (1H, m, H-6), 6.70 (1H, dd, *J* = 7.8, 2.8 Hz, H-6'), 6.69 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5'), 4.78 (1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-7), 4.05 (1H, dd, *J* = 14.4, 7.6 Hz, H-9'b), 3.92 (1H, dd, *J* = 11.8, 9.6 Hz, H-9b), 3.89 (3H, s, OCH₃-3), 3.87 (3H, s, OCH₃-3'), 3.77 (1H, dd, *J* = 14.4, 8.8 Hz, H-9'a), 3.75 (1H, dd, *J* = 11.8, 7.6 Hz, H-9a), 2.92 (1H, dd, *J* = 17.6, 8.4 Hz, H-7'b), 2.75 (1H, m, H-8'),

2.54 (1H, dd, $J = 17.6, 14.4$ Hz, H-7'a), 2.41 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 133.3 (C-1), 110.1 (C-2), 148.2 (C-3), 145.6 (C-4), 115.3 (C-5), 119.2 (C-6), 33.4 (C-7), 43.4 (C-8), 73.0 (C-9), 136.5 (C-1'), 112.9 (C-2'), 148.1 (C-3'), 146.4 (C-4'), 115.6 (C-5'), 121.7 (C-6'), 83.2 (C-7'), 53.9 (C-8'), 60.3 (C-9'), 56.1 ($2 \times \text{OCH}_3$)。经 ROSEY 谱确认, H-8/H-8' 相关, 两者与 H-7 不相关。以上数据经 HSQC、HMBC 和 COSY 确认, 并与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为落叶松脂醇。

化合物 **16**: 黄色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 8.53 (1H, s, 4'-OH), 8.00 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4), 7.21 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 6.98 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 6.76 (2H, s, H-2', 6'), 6.33 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3), 5.10 (1H, m, H-7'), 4.34 (1H, s, 9'-OH), 4.32 (1H, m, H-8'), 3.78 (6H, s, $2 \times \text{OCH}_3$), 3.67 (1H, m, H-9'a), 3.41 (1H, m, H-9'b); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 160.4 (C-2), 113.5 (C-3), 144.1 (C-4), 119.7 (C-5), 112.9 (C-6), 147.8 (C-7), 138.2 (C-8), 149.7 (C-9), 113.6 (C-10), 126.3 (C-1'), 106.2 (C-2', 6'), 149.4 (C-3', 5'), 132.3 (C-4'), 77.6 (C-7'), 79.8 (C-8'), 60.5 (C-9'), 56.3 ($2 \times \text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **16** 为瑞香新素。

化合物 **17**: 无色针晶 (石油醚-丙酮)。 ^1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 8.02 (1H, s, OH), 7.88 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.53 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.86 (1H, dd, $J = 8.4, 2.3$ Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 160.9 (C-2), 113.6 (C-3), 144.6 (C-4), 130.3 (C-5), 112.8 (C-6), 161.8 (C-7), 103.1 (C-8), 156.8 (C-9), 112.7 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **17** 为伞形花内酯。

化合物 **18**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 7.66 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3), 7.44 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.32 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), 3.82 (3H, s, OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **18** 为对羟基桂皮酸甲酯。

化合物 **19**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.08 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-2, 6), 6.76 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3, 5), 2.83 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2'), 2.57 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-1')。以上数据与文献报道

一致^[25], 故鉴定化合物 **19** 为对羟基苯丙酸。

化合物 **20**: 无色油状物。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.89 (1H, s, CHO), 7.76 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2, 6), 6.93 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **20** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **21**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.82 (1H, s, CHO), 7.74 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2, 6), 6.95 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3, 5), 3.78 (3H, s, OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **21** 为对甲氧基苯甲醛。

化合物 **22**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.92 (1H, brs, COOH), 7.91 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2, 6), 6.92 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3, 5), 3.73 (3H, s, OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **22** 为对甲氧基苯甲酸。

化合物 **23**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 9.53 (1H, s, CHO), 7.39 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-3), 6.59 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-4), 4.61 (2H, s, CH_2 -7); ^{13}C -NMR (100 MHz, acetone- d_6) δ : 163.2 (C-2), 124.9 (C-3), 110.9 (C-4), 153.9 (C-5), 179.4 (C-6), 57.4 (CH_2 -7)。以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **23** 为 5-羟甲基糠醛。

4 讨论

本研究从紫花地丁全草中分离鉴定了 1 个单萜类 (**1**)、5 个 C_{13} 降倍半萜类 (**2~6**)、5 个三萜类 (**7~11**)、2 个甾体类 (**12**、**13**)、3 个木脂素类 (**14~16**)、1 个香豆素类 (**17**) 和 6 个酚酸类 (**18~23**) 成分。其中 C_{13} 降倍半萜类和木脂素类成分为首次从紫花地丁中分得的化合物类型。前期研究发现吉马烷型倍半萜类成分是紫花地丁中的主要抗补体成分^[3], 在对本研究所得的部分量大化合物进行抗补体活性经典途径筛选时发现, 化合物 **1~6**、**14~16** 均没有抗补体活性。三萜类化合物齐墩果酸 (**7**) 和 $2\alpha, 3\alpha$ -二羟基乌苏-12-烯-28-酸 (**8**) 本课题组前期已报道两者均具有良好的抗补体活性, 且作用于补体系统的不同靶点^[30]。小分子酚酸类化合物对甲氧基苯甲醛 (**21**) 未见有抗补体活性^[31]。因此, 本研究提示除了倍半萜类外, 该植物中发现的少量三萜类也是其抗补体活性物质基础之一。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] Zhu H, Qin S S, Zhang N, *et al.* Chemical constituents and biological activities of plants from the genus *Viola*

- [J]. *Chem Biodiver*, 2015, 12(12): 1777-1808.
- [3] Du D S, Cheng Z H, Chen D F. Anti-complement sesquiterpenes from *Viola yedoensis* [J]. *Fitoterapia*, 2015, 101: 73-79.
- [4] Pan Y Y, Song Z P, Zhu G F, *et al.* Antipyretic effects of liposoluble fractions of *Viola yedoensis* [J]. *Chin Herb Med*, 2015, 7(1): 80-87.
- [5] Li W, Xie J Y, Li H, *et al.* *Viola yedoensis* liposoluble fraction ameliorates lipopolysaccharide-induced acute lung injury in mice [J]. *Am J Chin Med*, 2012, 40(5): 1007-1018.
- [6] Huang S X, Yang J, Xiao W L, *et al.* Three novel terpenoids from *Schisandra pubescens* var. *pubinervis* [J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89(6): 1169-1175.
- [7] D'Abrosca B, Dellagrecia M, Fiorentino A, *et al.* Structure elucidation and phytotoxicity of C13 nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 497-505.
- [8] 崔锡强, 李杏翠, 王磊, 等. 蚕沙化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(21): 2493-2496.
- [9] 邵泰明, 宋小平, 陈光英, 等. 大果榕茎化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(16): 2208-2212.
- [10] 刘普, 邓瑞雪, 段宏泉, 等. 委陵菜化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2009, 44(7): 493-495.
- [11] Yoshikawa M, Shimada H, Saka M, *et al.* Medicinal foodstuffs. V. Moroheiya. (1): Absolute stereostructures of corchoionosides A, B, and C, histamine release inhibitors from the leaves of Vietnamese *Corchorus olitorius* L. (Tiliaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(3): 464-469.
- [12] 石磊岭, 马国需, 杨峻山, 等. 天山假狼毒的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(2): 223-226.
- [13] 舒任庚, 蔡慧, 王晓敏, 等. 连钱草化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(20): 4215-4218.
- [14] 陈万生, 贾鑫明, 张卫东, 等. 甘西鼠尾根化学成分研究 [J]. 药学学报, 2003, 38(5): 354-357.
- [15] Chen J, Chen B, Tian J, *et al.* Two new pentacyclic triterpenes from *Sabia parviflora* [J]. *Chin Chem Lett*, 2002, 13(4): 345-348.
- [16] 汪琼, 鞠鹏, 王易芬, 等. 锥序蜜心果中的三萜成分 [J]. 云南植物研究, 2008, 30(1): 121-124.
- [17] Guo W J, Guo S X, Yang J S, *et al.* Triterpenes and steroids from *Armillaria mellea* Vahl. ex Fr. [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2007, 35(11): 790-793.
- [18] Umeyama A, Ito S, Yoshigaki A, *et al.* Two new 26, 27-cyclosterols from the marine sponge *Strongylophora corticata* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(11): 1540-1542.
- [19] 王同为, 黄丽刚, 陈光英, 等. 毛叶鹰爪花中化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(10): 1670-1675.
- [20] 钱景时, 张彬锋, 王玮, 等. 冬青叶兔唇花化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(5): 869-872.
- [21] Xie L H, Akao T, Hamasaki K, *et al.* Biotransformation of pinoresinol diglucoside to mammalian lignans by human intestinal microflora and isolation of *Enterococcus faecalis* strain PDG-1 responsible for the transformation of (+)-pinoresinol to (+)-lariciresinol [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(5): 508-515.
- [22] Ullah N, Ahmed S, Muhammad P, *et al.* Coumarinolignoid glycoside from *Daphne oleoides* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(1): 103-105.
- [23] Hu X J, Jin H Z, Su J, *et al.* Coumarins from *Daphne retusa* [J]. *Chin J Nat Med*, 2009, 7(1): 34-36.
- [24] 徐景萱, 刘力, 杨胜祥, 等. 多花黄精地上部分化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(20): 3569-3572.
- [25] 刘岱琳, 庞发根, 张家欣, 等. 密花石豆兰的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(2): 103-107.
- [26] 袁炜, 高增平, 杨建波, 等. 何首乌化学成分的研究 [J]. 中草药, 2017, 48(4): 631-634.
- [27] 左月明, 张忠立, 杨雅琴, 等. 梔子化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(2): 225-227.
- [28] 刘婷婷, 武海波, 陈艳艳, 等. 小花八角果实抗氧化活性部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(5): 611-614.
- [29] Hu X Y, Dou D Q, Pei Y P, *et al.* Chemical constituents of roots of *Ranunculus ternatus* Thunb [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2006, 15(2): 127-129.
- [30] Du D S, Cheng Z H, Chen D F. A new unusual $\Delta^{11(12)}$ -oleane triterpene and anti-complementary triterpenes from *Prunella vulgaris* spikes [J]. *Nat Prod Comm*, 2012, 7(4): 501-505.
- [31] Jin J H, Cheng Z H, Chen D F. Two new compounds and anti-complementary constituents from *Amomum tsao-ko* [J]. *Nat Prod Commun*, 2013, 8(12): 1715-1718.