

黔产细锥香茶菜中化学成分的研究

叶江海, 李继新, 徐 君, 张敬杰*, 潘炉台

贵阳中医学院, 贵州 贵阳 550025

摘要: 目的 研究黔产细锥香茶菜 *Isodon coetsa* 的化学成分。方法 采用硅胶、凝胶柱色谱、制备型 HPLC 等方法进行分离纯化, 通过理化性质、光谱数据结合参考文献鉴定化合物结构。结果 从细锥香茶菜 95% 甲醇提取物中分离得到了 19 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (1)、豆甾醇 (2)、 β -胡萝卜苷 (3)、亚麻酸甲酯 (4)、油酸-1, 3-甘油二酯 (5)、熊果酸 (6)、齐墩果酸 (7)、3 β -羟基-乌索-20-烯-28-酸 (8)、白桦脂酸 (9)、苦参黄素 (10)、山楂酸 (11)、2 α -羟基-熊果酸 (12)、2 $\alpha, 3\alpha$ -二羟基-12-烯-28-乌苏酸 (13)、2 $\alpha, 3\alpha, 24$ -三羟基-12-烯-28-齐墩果酸 (14)、2 $\alpha, 3\alpha, 24$ -三羟基-12-烯-28-熊果酸 (15)、芒柄花素 (16)、大黄素 (17)、尿嘧啶 (18)、蔗糖 (19)。结论 化合物 2、4、5、9、11、13~19 均为首次从该植物中分离得到, 化合物 11、17、19 为首次从香茶菜属植物中分离得到。

关键词: 细锥香茶菜; 乌苏烷型; 齐墩果烷型; 甾醇; 山楂酸; 芒柄花素; 大黄素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2018)13-2972-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.13.004

Chemical constituents from *Isodon coetsa* distributed in Guizhou

YE Jiang-hai, LI Ji-xin, XU Jun, ZHANG Jing-jie, PAN Lu-tai

Guiyang University of Chinese Medicine, Guiyang 550025, China

Abstract: **Objective** To investigate chemical constituents from *Isodon coetsa* distributed in Guizhou. **Methods** Chemical constituents were isolated and purified by chromatography with silica gel, Sephadex LH-20, and semi-preparative HPLC, and their structures were identified by analysis of spectroscopic evidences and physicochemical properties as well as relevant references. **Results** A total of 19 compounds were isolated from plant material extracted with 95% aqueous methanol, which were elucidated as β -sitosterol (1), stigmasterol (2), β -daucosterol (3), methyl linolenat (4), 9,12-octadecadienoic acid-2-hydroxy-1,3-propanediny ester (5), ursolic acid (6), oleanolic acid (7), 3 β -hydroxy-urs-20-en-28-oic acid (8), betulinic acid (9), kurarinone (10), maslinic acid (11), 2 α -hydroxy ursolic acid (12), 2 $\alpha, 3\alpha$ -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid (13), 2 $\alpha, 3\alpha, 24$ -trihydroxyolean-12-en-28-oic acid (14), 2 $\alpha, 3\beta, 24$ -trihydroxyolean-12-en-28-oic acid (15), formononetin (16), emodin (17), uracil (18), and sucrose (19). **Conclusion** Compounds 2, 4, 5, 9, 11, 13—19 are isolated from this plant for first time, and compounds 11, 17, 19 are isolated from the genus of *Isodon* for the first time.

Key words: *Isodon coetsa* (Buch. -Ham. ex D. Don) Hara.; ursanes; oleanane; sterol; maslinic acid; formononetin; emodin

细锥香茶菜 *Isodon coetsa* (Buch. -Ham. ex D. Don) Hara. 为唇形科香茶菜属植物, 别名癩克巴草 (云南文山)、六棱麻 (四川叙永)、野苏麻 (贵州兴义)、地痞 (广西贵县) [1], 主要分布于中国的西南省份 (贵州、云南、西藏、四川、广西等) [2]。《新华本草纲要》记载该植物“味苦辛, 性微温。具有解表散寒、除风温的功效” [3]。近年来, 本课题组一直从事香茶菜属植物的化学成分及活性的研究,

从黔产冬凌草和淡黄香茶菜中发现了较好的抗癌、抗炎活性物质 rubsanolide D 和 fladin A^[4-5], 这对该属植物的研究提供了科学的研究价值。课题组在 2012 年调研时发现, 贵州民间老中医用细锥香茶菜的叶治疗肝炎、萎缩性胃炎及各种肿瘤等, 疗效较好, 但相关化学成分及活性物质研究较少, 为了进一步寻找结构新颖又具活性的先导化合物, 本实验对黔产细锥香茶菜的化学成分进行了研究。从细锥

收稿日期: 2018-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81760772); 贵州省中管局项目 (QZYY-2016-098); GNYL (2017) 008

作者简介: 叶江海 (1988—), 男, 助教, 从事天然药物化学研究。E-mail: yjh20160601@163.com

*通信作者 张敬杰 (1971—), 女, 教授, 硕士生导师, 从事民族药资源与化学的研究。Tel: (0851)85282942 E-mail: zjj523@126.com

香茶菜 95% 甲醇提取物中分离得到了 19 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **1**)、豆甾醇 (stigmasterol, **2**)、 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, **3**)、亚麻酸甲酯 (methyl linolenat, **4**)、油酸-1,3-甘油二酯 (9,12-octadecadienoic acid-2-hydroxy-1,3-propanediny ester, **5**)、熊果酸 (ursolic acid, **6**)、齐墩果酸 (oleanoic acid, **7**)、 3β -羟基-乌索-20-烯-28-酸 (3β -hydroxy-urs-20-en-28-oic acid, **8**)、白桦脂酸 (betulinic acid, **9**)、苦参黄素 (kurarinone, **10**)、山楂酸 (maslinic acid, **11**)、 2α -羟基-熊果酸 (2α -hydroxy ursolic acid, **12**)、 $2\alpha,3\alpha$ -二羟基-12-烯-28-乌苏酸 ($2\alpha,3\alpha$ -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid, **13**)、 $2\alpha,3\alpha,24$ -三羟基-12-烯-28-齐墩果酸 ($2\alpha,3\alpha,24$ -trihydroxyolean-12-en-28-oic acid, **14**)、 $2\alpha,3\alpha,24$ -三羟基-12-烯-28-熊果酸 ($2\alpha,3\beta,24$ -trihydroxyolean-12-en-28-oic acid, **15**)、芒柄花素 (formononetin, **16**)、大黄素 (emodin, **17**)、尿嘧啶 (uracil, **18**)、蔗糖 (sucrose, **19**)。化合物 **2**、**4**、**5**、**9**、**11**、**13**~**19** 均为首次从该植物中分离得到, 化合物 **11**、**17**、**19** 为首次从香茶菜属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Daltonics Compact 质谱仪 (德国 Bruker 公司); ECX-500 500 MHz、JEOL-400 MHz 超导核磁共振谱仪 (日本电子株式会社); 高效液相色谱: Dionex Ultimate 3000 UHPLC; 分析和半制备型 HPLC 为 Agilent 1100, 色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈, 检测器为 VWD; VECTOR22 型傅里叶变换红外光谱仪 (德国 Bruker 仪器公司, KBr 压片); BUCHI-R-215 型旋转蒸发仪 (瑞士布奇公司); WFH-308B 三色紫外分析仪 (上海精科实业有限公司); Metter-Toledo 电子天平 (瑞士 Metter-Toledo 公司); Sephadex LH-20 (瑞士 Pharmacia & Upjohn 公司); MCI (75~150 目, 日本 Mitsubishi 化学公司); GF₂₅₄ 硅胶板 (青岛海洋化工有限公司); 其他试剂均为分析纯和工业用试剂。

实验药材于 2013 年 5 月采自贵州省开阳县, 原植物经贵阳中医学院赵俊华教授鉴定为唇形科 (Labiales) 香茶菜属植物细锥香茶菜 *Isodon coetsa* (Buch. -Ham. ex D. Don) Hara., 植物标本 (GY20130508) 保存于贵阳中医学院。

2 提取与分离

自然干燥的药材 12 kg, 粉碎成粗粉 (60~80 目), 粗粉用 95% 甲醇冷浸提取 4 次, 每次 5 d, 合

并提取液, 浓缩后得稠浸膏 (800 g)。用少量的醋酸乙酯溶解后, 称取 500 g 硅胶拌样, 采用硅胶柱色谱进行初步分离, 选用二氯甲烷-醋酸乙酯梯度洗脱, 按 TLC 检测结果将极性相近部分进行粗略分段, 共得到 6 个部分 A~F。Fr. A 经硅胶柱色谱, 选用石油醚-醋酸乙酯 (50:1→1:1) 系统梯度洗脱, 得到化合物 **3** (52 mg)、**4** (150 mg)、**5** (54 mg); Fr. B 经硅胶柱色谱, 采用石油醚-醋酸乙酯 (10:1→1:1) 系统梯度洗脱, 再结合凝胶柱色谱、制备型 HPLC、重结晶等方法, 得到化合物 **1** (3.5 g)、**2** (126 mg)、**6** (20 mg)、**7** (36 mg); Fr. C 和 D 经 MCI 脱色后的流分通过经硅胶柱色谱, 采用石油醚-醋酸乙酯 (8:1→1:1) 梯度洗脱, 再结合凝胶柱色谱、制备型 HPLC、重结晶等方法, 得到化合物 **8** (28 mg)、**9** (16 mg)、**10** (45 mg)、**11** (24 mg)、**12** (13 mg); Fr. E 经硅胶柱色谱, 采用二氯甲烷-醋酸乙酯 (10:1→1:1) 梯度洗脱, 再结合 C₁₈ 柱、制备型 HPLC, 得到化合物 **13** (21 mg)、**14** (16 mg)、**15** (27 mg)、**16** (3 mg)、**17** (2.5 mg)、**18** (4 mg)。Fr. F 经硅胶柱色谱, 采用二氯甲烷-醋酸乙酯 (20:1→7:3) 梯度洗脱, 得到化合物 **19** (14 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (甲醇), mp 134~136 °C, ESI-MS m/z : 415 $[M+H]^+$, 分子式为 C₂₉H₅₀O。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, brd, J = 5.2 Hz, H-6), 3.50 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, brd, J = 8.3 Hz, H-21), 0.90 (3H, brt, J = 9.3 Hz, H-29), 0.85 (3H, brd, J = 7.7 Hz, H-26), 0.82 (3H, s, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.4 (C-1), 31.8 (C-2), 71.9 (C-3), 42.4 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 32.0 (C-7), 32.0 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.4 (C-11), 39.9 (C-12), 42.3 (C-13), 57.0 (C-14), 24.5 (C-15), 28.4 (C-16), 56.1 (C-17), 12.3 (C-18), 20.0 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.9 (C-24), 29.2 (C-25), 19.5 (C-26), 19.2 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29)。以上光谱数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 白色针晶 (甲醇), mp 161~170 °C, ESI-MS m/z : 413 $[M+H]^+$ 分子式为 C₂₉H₄₈O。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.25 (1H, brd, J = 5.4 Hz, H-6), 5.08 (1H, dd, J = 8.6, 12.5 Hz, H-22), 4.95 (1H, dd J = 8.6, 12.5 Hz, H-22), 3.54 (1H, m, H-3),

1.00 (3H, s, H-21), 0.96 (3H, s, H-19), 0.86 (3H, s, H-26), 0.82 (3H, s, H-29), 0.76 (3H, s, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.4 (C-1), 31.8 (C-2), 71.9 (C-3), 42.4 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 32.0 (C-7), 32.0 (C-8), 50.2 (C-9), 36.6 (C-10), 21.2 (C-11), 21.2 (C-12), 39.8 (C-13), 42.3 (C-14), 56.9 (C-15), 24.4 (C-16), 29.1 (C-17), 56.0 (C-18), 12.2 (C-19), 19.5 (C-20), 40.7 (C-21), 21.3 (C-22), 138.5 (C-23), 129.4 (C-24), 51.4 (C-25), 32.0 (C-26), 19.1 (C-27), 25.6 (C-28), 17.8 (C-29)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为豆甾醇。

化合物 **3**: 白色粉末, mp 283~286 °C, ESI-MS m/z : 577 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。分子式 $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.37 (1H, d, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 37.7 (C-1), 34.4 (C-2), 78.8 (C-3), 40.1 (C-4), 141.2 (C-5), 122.2 (C-6), 30.5 (C-7), 32.4 (C-8), 50.5 (C-9), 37.2 (C-10), 21.5 (C-11), 28.9 (C-12), 42.7 (C-13), 57.0 (C-14), 24.7 (C-15), 39.5 (C-16), 56.3 (C-17), 12.5 (C-18), 19.7 (C-19), 36.7 (C-20), 19.3 (C-21), 32.2 (C-22), 26.5 (C-23), 46.3 (C-24), 23.6 (C-25), 12.3 (C-26), 29.7 (C-27), 20.3 (C-28), 19.5 (C-29), 102.9 (C-1'), 75.7 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.8 (C-5'), 63.0 (C-6')。以上光谱数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为 β -胡萝卜素。

化合物 **4**: 黄色油状液体, ESI-MS m/z : 291 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2$, ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.95 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-18), 3.60 (3H, s, OCH_3), 5.27~5.33 (6H, m, H-9, 10, 12, 13, 15, 16); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 174.2 (C-1), 34.0 (C-2), 24.9 (C-3), 29.1 (C-4), 29.1 (C-5), 29.2 (C-6), 29.6 (C-7), 27.2 (C-8), 130.2 (C-9), 127.7 (C-10), 25.6 (C-11), 128.2 (C-12), 128.2 (C-13), 25.5 (C-14), 127.1 (C-15), 131.8 (C-16), 20.6 (C-17), 14.3 (C-18), 51.4 (OCH_3)。以上光谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为亚麻酸甲酯。

化合物 **5**: 黄色油状液体, ESI-MS m/z : 616 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.32~5.37 (各 1H, m, H-9', 9'', 10', 10'', 12', 12'', 13', 13''), 2.35 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2', 2''), 0.87 (6H, s, H-18', 18''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 65.2 (C-1), 68.5 (C-2), 68.5 (C-3), 174.1 (C-1', 1''),

34.2 (C-2', 2''), 32.1 (C-3', 3''), 29.8 (C-4', 4''), 29.8 (C-5', 5''), 29.2 (C-6', 6''), 29.5 (C-7', 7''), 29.9 (C-8', 8''), 130.4 (C-9', 9''), 127.9 (C-10', 10''), 31.7 (C-11', 11''), 130.2 (C-12', 12''), 128.4 (C-13', 13''), 29.8 (C-14', 14''), 29.5 (C-15', 15''), 25.0 (C-16', 16''), 25.0 (C-17', 17''), 14.3 (C-18', 18'')。以上光谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为油酸-1,3-甘油二酯。

化合物 **6**: 白色粉末, mp 269~270 °C, ESI-MS m/z : 456 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.50 (1H, t, $J = 3.2$ Hz, H-12), 3.47 (1H, dd, $J = 11.6, 4.6$ Hz, H-3), 1.26 (3H, s, 29- CH_3), 1.24 (3H, s, H-27), 1.06 (3H, s, H-23 β), 1.03 (3H, s, H-24 α), 1.01 (3H, s, H-30), 0.98 (3H, s, H-26), 0.90 (3H, s, H-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.2 (C-1), 28.2 (C-2), 78.2 (C-3), 40.0 (C-4), 55.9 (C-5), 18.9 (C-6), 33.7 (C-7), 39.5 (C-8), 48.1 (C-9), 37.4 (C-10), 23.7 (C-11), 125.7 (C-12), 139.3 (C-13), 42.6 (C-14), 29.9 (C-15), 24.0 (C-16), 48.1 (C-17), 53.6 (C-18), 39.6 (C-19), 39.5 (C-20), 31.2 (C-21), 37.4 (C-22), 28.8 (C-23), 16.7 (C-24), 15.8 (C-25), 17.5 (C-26), 25.0 (C-27), 180.0 (C-28), 17.7 (C-29), 21.6 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为熊果酸。

化合物 **7**: 白色粉末, mp 308~310 °C, ESI-MS m/z : 456 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.27 (1H, brs, H-12), 3.21 (1H, dd, $J = 10.6, 3.6$ Hz, H-3), 1.12 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-27), 0.92 (3H, s, H-23 β), 0.90 (6H, s, H-24 α , 30), 0.76 (3H, s, H-26), 0.74 (3H, s, H-25); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 38.5 (C-1), 27.3 (C-2), 79.2 (C-3), 38.9 (C-4), 56.3 (C-5), 18.4 (C-6), 32.7 (C-7), 39.4 (C-8), 47.7 (C-9), 37.2 (C-10), 23.5 (C-11), 122.7 (C-12), 143.7 (C-13), 41.0 (C-14), 27.8 (C-15), 23.0 (C-16), 46.7 (C-17), 41.7 (C-18), 46.0 (C-19), 30.8 (C-20), 33.9 (C-21), 32.6 (C-22), 28.2 (C-23), 15.7 (C-24), 15.5 (C-25), 17.3 (C-26), 26.1 (C-27), 183.6 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[12-13], 故鉴定化合物 **7** 为齐墩果酸。

化合物 **8**: 白色粉末, mp 250~253 °C, ESI-MS m/z : 455 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.27 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 3.20 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-3), 2.90 (1H, m, H-13), 1.62 (3H,

s, H-30), 0.97 (3H, s, H-24), 1.01 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-29), 0.96 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-27), 0.84 (3H, s, H-23), 0.76 (3H, s, H-25); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 39.3 (C-1), 27.8 (C-2), 79.5 (C-3), 39.2 (C-4), 55.8 (C-5), 18.7 (C-6), 34.7 (C-7), 41.3 (C-8), 51.1 (C-9), 37.6 (C-10), 22.0 (C-11), 33.3 (C-12), 39.5 (C-13), 42.3 (C-14), 27.8 (C-15), 29.5 (C-16), 49.1 (C-17), 49.4 (C-18), 37.7 (C-19), 143.8 (C-20), 117.2 (C-21), 38.2 (C-22), 16.5 (C-23), 28.4 (C-24), 16.8 (C-25), 15.8 (C-26), 15.3 (C-27), 180.9 (C-28), 23.9 (C-29), 22.2 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为 3-羟基乌索-20-烯-28-酸。

化合物 **9**: 白色粉末, mp 295~298 °C, ESI-MS m/z : 456 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.73, 4.60 (各 1H, brs, H-30), 3.19 (1H, t, $J = 3.2$ Hz, H-3), 0.97 (3H, s, H-24), 1.00 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-29), 0.97 (3H, s, H-26), 0.92 (3H, s, H-27), 0.82 (3H, s, H-23), 0.75 (3H, s, H-25); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 39.3 (C-1), 27.8 (C-2), 79.5 (C-3), 39.1 (C-4), 55.8 (C-5), 18.7 (C-6), 34.7 (C-7), 41.1 (C-8), 50.9 (C-9), 37.6 (C-10), 21.3 (C-11), 25.9 (C-12), 38.8 (C-13), 42.9 (C-14), 31.0 (C-15), 32.6 (C-16), 56.8 (C-17), 47.3 (C-18), 49.7 (C-19), 150.9 (C-20), 30.1 (C-21), 37.5 (C-22), 28.4 (C-23), 15.8 (C-24), 16.5 (C-25), 16.6 (C-26), 15.2 (C-27), 181.4 (C-28), 19.8 (C-29), 110.2 (C-30)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为白桦脂酸。

化合物 **10**: 黄色粉末, HR-EI-MS m/z : 438.138 6, 分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.30 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.36 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3'), 6.33 (1H, m, H-5'), 6.10 (1H, s, H-6), 5.54 (1H, dd, $J = 13.3, 2.8$ Hz, H-2), 4.57 (2H, m, H-9''), 3.80 (3H, s, OCH_3), 2.87 (1H, dd, $J = 16.7, 13.3$ Hz, H-3b), 2.69 (1H, dd, $J = 16.7, 2.9$ Hz, H-3a), 2.62 (2H, m, H-1''), 2.49 (1H, m, H-2''), 2.01 (2H, m, H-3''), 1.63 (3H, s, H-10''), 1.56 (3H, s, H-7''), 1.47 (3H, s, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 75.4 (C-2), 45.5 (C-3), 45.5 (C-4), 45.5 (C-4a), 161.8 (C-5), 93.2 (C-6), 164.8 (C-7), 109.5 (C-8), 164.8 (C-8a), 118.4 (C-1'), 156.6 (C-2'), 107.6 (C-3'), 159.5 (C-4'), 103.3 (C-5'), 128.5 (C-6'), 28.2 (C-1''), 48.2 (C-2''), 32.3

(C-3''), 124.8 (C-4''), 132.0 (C-5''), 17.9 (C-6''), 25.9 (C-7''), 149.7 (C-8''), 111.2 (C-9''), 19.1 (C-10''), 55.9 (OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为苦参黄素。

化合物 **11**: 白色粉末, mp 263~265 °C, HR-EI-MS m/z : 472.167 8, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.24 (1H, t, $J = 3.4$ Hz, H-12), 2.90 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 2.86 (1H, dd, $J = 13.4, 4.2$ Hz, H-18), 1.12 (3H, s, H-23), 1.01 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-24), 0.94 (3H, s, H-26), 0.90 (3H, s, H-30), 0.82 (3H, s, H-25), 0.80 (3H, s, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 48.1 (C-1), 69.5 (C-2), 84.4 (C-3), 40.6 (C-4), 56.7 (C-5), 19.6 (C-6), 33.6 (C-7), 40.5 (C-8), 48.6 (C-9), 39.2 (C-10), 24.0 (C-11), 123.2 (C-12), 145.6 (C-13), 42.9 (C-14), 28.8 (C-15), 24.1 (C-16), 47.8 (C-17), 42.8 (C-18), 47.4 (C-19), 31.7 (C-20), 35.0 (C-21), 33.6 (C-22), 29.3 (C-23), 17.5 (C-24), 17.1 (C-25), 17.8 (C-26), 26.4 (C-27), 180.7 (C-28), 33.9 (C-29), 24.6 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为山楂酸。

化合物 **12**: 白色粉末, HR-EI-MS m/z : 472.167 8, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.20 (1H, s, H-12), 3.60 (1H, m, H-2), 2.88 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-18), 2.19 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-18), 1.09 (3H, s, H-23), 0.99 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-24), 0.94 (3H, s, H-26), 0.85 (3H, s, H-30), 0.83 (3H, s, H-25), 0.78 (3H, s, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 48.3 (C-1), 69.5 (C-2), 84.4 (C-3), 40.5 (C-4), 56.7 (C-5), 19.5 (C-6), 34.2 (C-7), 40.8 (C-8), 49.3 (C-9), 39.2 (C-10), 24.1 (C-11), 126.5 (C-12), 139.9 (C-13), 43.3 (C-14), 29.2 (C-15), 25.3 (C-16), 49.5 (C-17), 54.4 (C-18), 40.5 (C-19), 40.4 (C-20), 31.8 (C-21), 38.2 (C-22), 29.3 (C-23), 17.2 (C-24), 17.5 (C-25), 17.7 (C-26), 24.4 (C-27), 180.9 (C-28), 17.9 (C-29), 21.6 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为 2 α -羟基-熊果酸。

化合物 **13**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 471 $[\text{M}-\text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.23 (1H, brs, H-12), 3.92 (1H, m, H-2), 2.21 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-18), 1.13 (3H, s, H-23), 0.99 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-29), 0.96 (3H, s, H-25), 0.89 (3H, s, H-24), 0.87 (3H, s, H-26), 0.84 (3H, s, H-30);

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 43.4 (C-1), 67.1 (C-2), 80.0 (C-3), 39.3 (C-4), 48.9 (C-5), 19.1 (C-6), 34.2 (C-7), 40.9 (C-8), 47.4 (C-9), 39.5 (C-10), 24.2 (C-11), 126.7 (C-12), 139.8 (C-13), 42.6 (C-14), 29.2 (C-15), 25.3 (C-16), 48.8 (C-17), 54.3 (C-18), 40.4 (C-19), 40.4 (C-20), 31.8 (C-21), 38.1 (C-22), 22.5 (C-23), 29.3 (C-24), 17.0 (C-25), 17.7 (C-26), 24.4 (C-27), 181.9 (C-28), 17.8 (C-29), 21.6 (C-30)。以上光谱数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **13** 为 2 α ,3 α -二羟基-12-烯-28-乌苏酸。

化合物 **14**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 487 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.22 (1H, brs, H-12), 4.59 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-3), 3.87 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-24a), 3.3.62 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-24b) Hz, H-24b), 2.83 (1H, dd, $J = 14.2$, 4.2 Hz, H-18), 1.15 (3H, s, H-23), 1.06 (3H, s, H-27), 0.93 (3H, s, H-29), 0.92 (3H, s, H-25), 0.88 (3H, s, H-26), 0.77 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 42.8 (C-1), 66.9 (C-2), 74.6 (C-3), 43.0 (C-4), 49.9 (C-5), 19.4 (C-6), 33.6 (C-7), 40.7 (C-8), 48.6 (C-9), 39.2 (C-10), 24.1 (C-11), 123.4 (C-12), 145.4 (C-13), 45.4 (C-14), 28.8 (C-15), 24.0 (C-16), 47.7 (C-17), 42.5 (C-18), 47.3 (C-19), 31.7 (C-20), 34.9 (C-21), 33.9 (C-22), 23.2 (C-23), 65.8 (C-24), 17.3 (C-25), 17.7 (C-26), 26.5 (C-27), 182.3 (C-28), 34.3 (C-29), 24.8 (C-30)。以上光谱数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为 2 α ,3 α ,24-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸。

化合物 **15**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 487 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.20 (1H, br.s, H-12), 3.99 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-24a), 3.35 (1H, $J = 11.4$ Hz, H-24b), 2.83 (1H, d, $J = 14.2$ Hz, H-18), 1.20 (3H, s, H-23), 1.09 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-29), 0.93 (3H, s, H-25), 0.85 (3H, s, H-26), 0.80 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 48.0 (C-1), 69.6 (C-2), 85.6 (C-3), 44.4 (C-4), 57.1 (C-5), 19.8 (C-6), 34.5 (C-7), 40.8 (C-8), 48.6 (C-9), 39.0 (C-10), 24.1 (C-11), 126.4 (C-12), 139.8 (C-13), 43.2 (C-14), 29.2 (C-15), 25.3 (C-16), 48.7 (C-17), 54.4 (C-18), 40.4 (C-19), 40.5 (C-20), 31.8 (C-21), 38.2 (C-22), 24.7 (C-23), 66.2 (C-24), 17.7 (C-25), 17.6 (C-26), 23.8 (C-27), 180.6 (C-28), 17.6 (C-29), 21.6 (C-30)。以上光谱数据与文

献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为 22 α ,3 β ,24-三羟基-12-烯-28-熊果酸。

化合物 **16**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 269 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.17 (1H, s, H-2), 8.06 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.48 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.00 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.95 (1H, dd, $J = 8.8$, 2.2 Hz, H-6), 6.86 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 3.83 (3H, s, 4'-OMe); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 154.9 (C-2), 125.5 (C-3), 178.1 (C-4), 118.3 (C-4a), 128.5 (C-5), 116.5 (C-6), 164.7 (C-7), 103.3 (C-8), 159.8 (C-8a), 125.8 (C-1'), 131.4 (C-2'), 114.8 (C-3'), 161.1 (C-4'), 114.8 (C-5'), 131.4 (C-6'), 55.7 (4'-OMe)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为芒柄花素。

化合物 **17**: 橘红色针状结晶 (甲醇), mp 254~256 °C, ESI-MS m/z : 271 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-5), 7.17 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-4), 7.09 (1H, s, H-7), 6.55 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 115.0, (C-1a) 163.7, (C-1), 125.4 (C-2) 149.8 (C-3), 121.9 (C-4), 134.8 (C-4a), 110.4 (C-5), 137 (C-5a), 167.7 (C-6), 110.4 (C-7), 166.8 (C-8), 109.2 (C-8a), 192.0 (C-9), 183.4 (C-10), 22.2 (3-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故将鉴定化合物 **17** 为大黄素。

化合物 **18**: 白色粉末, mp 335~337 °C, ESI-MS m/z : 271 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.40 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5), 5.61 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 153 (C-2), 167.9 (C-4), 101.4 (C-5), 143.9 (C-6)。以上波谱数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **18** 为尿嘧啶。

化合物 **19**: 白色粉末, mp 186~187 °C, ESI-MS m/z : 341 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。 ^{13}C -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 104.1 (C-1), 83.01 (C-2), 77.0 (C-3), 74.3 (C-4), 60.9 (C-5), 60.5 (C-6), 91.8 (C-1'), 71.7 (C-2'), 72.9 (C-3'), 69.9 (C-4'), 72.9 (C-5'), 62.1 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **19** 为蔗糖。

参考文献

- [1] 中国科学院北京植物研究所. 中国高等植物图鉴 [M]. 北京: 科学出版社, 1974.
- [2] 陈一平, 孙汉董, 林中文. 细锥香茶菜二萜的研究 [J].

- 植物学报, 1990, 32(4): 292-296.
- [3] 吴征镒. 新华本草纲要 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.
- [4] Zou J, Pan L T, Li Q J, *et al.* Rubesanolides C-E: The abietane diterpenoids isolated from *Isodon rubescens* and evaluation of their anti-biofilm activity [J]. *Org Biomol Chem*, 2012, 10(26): 5039-5044.
- [5] Li J X, Li Q J, Guan Y F, *et al.* Discovery of antifungal constituents from the Miao medicinal plant *Isodon flavidus* [J]. *Ethnopharmacology*, 2016, 191(1): 372-378.
- [6] 黄泽豪, 秦路平. 华中五味子藤茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(19): 3374-3378.
- [7] Jun J, Zhang C F, Zhang M, Studies on the constituents of *Senecio laetuos* Edgew [J]. *Modern Chin Med*, 2007, 9(7): 13-14.
- [8] Tori K, Seo S, Yoshimura Y, *et al.* Glycosidation shifts in carbon ¹³ NMR spectroscopy: carbon-13 signal shifts from aglycone and glucose to glucoside [J]. *Tetrahedron Lett*, 1997, 18(2): 179-182.
- [9] Chang M H, Wang G J, Kuo Y-H, *et al.* The Low polar constituents from *Bidens Pilosa* L. var. *minor* (Blume) Sherff [J]. *Chin Chem Soc*, 2013, 47(5): 1131-1136.
- [10] 杨 辉, 谢金伦, 孙汉董. 云木香化学成分研究 II [J]. 云南植物研究, 1997, 19(1): 92-96.
- [11] Qin S X, Sun H D, Lobkovsky E, *et al.* Megathyrin B: a cytotoxic diterpene from *Isodon megathyrsus* [J]. *Planta Med*, 1998, 64(8): 728-731.
- [12] 王建忠, 王锋鹏. 细锥香茶菜的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1988, 10(3): 15-19.
- [13] Shashi B, Mahato A, Kundu P. ¹³C NMR Spectra of pentacyclic triterpenoids a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [14] 赵能武, 李齐激, 潘炉台, 等. 贵州紫云产黄花香茶菜的化学成分研究 [J]. 西北植物学报, 2011, 31(8): 1692-1694.
- [15] Ryu Y B, Westwood I M, Kang N S, *et al.* Kurarinol, tyrosinase Inhibitor isolated from the root of *Sophora flavescens* [J]. *Phytomedicine*, 2008, 15(8): 612-618.
- [16] Huang Y, Aisa H A, Isaev M I. Isoprenoids of *Euphorbia sororia*. I. Triterpenoids [J]. *Chem Nat Compds*, 2009, 45(6): 921-924.
- [17] Yang M H, Blunden G, O'Neill M J, *et al.* Tormentic acid and 2 α -hydroxyursolic acid from *Arnebia euchroma* [J]. *Phytochem Notes*, 1992, 58(2): 227-229.
- [18] 刘 普, 段宏泉, 潘 勤, 等. 委陵菜三萜成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(22): 1875-1879.
- [19] Sashida Y, Ogawa K, Mori N, *et al.* Tsuyoshi Yamanouchi, triterpenoids from the fruit galls of *Actinidia polygama* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(8): 2801-2804.
- [20] 李延勋, 栗章彭, 颜世利, 等. 膜荚黄芪化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(13): 2601-2607.
- [21] 蒋 亭, 田 黎, 郭爱华, 等. 黄海葵附生真菌 *Penicillium thomii* 的化学成分 [J]. 药学报, 2002, 37(4): 271-274.
- [22] 贾 陆, 李焕芬, 敬林林. 黄秋葵正丁醇部位化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(11): 1771-1773.
- [23] 陈晓晓, 杨尚军, 白少岩. 中华猕猴桃根化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(5): 841-843.