

土丹参根中的三萜类和酚酸类成分

夏光惠^{1,2}, 毕德文¹, 李宏哲^{2*}, 王利勤^{1*}

1. 云南师范大学化学化工学院, 云南 昆明 650500

2. 云南中医学院中药学院, 云南 昆明 650500

摘要: 目的 对民间丹参代用品土丹参 *Salvia kiaometiensis* 乙醇提取物进行化学成分研究。方法 采用溶剂提取法、硅胶柱、凝胶柱色谱等色谱技术进行提取分离, 核磁共振、质谱等波谱技术进行结构鉴定。结果 分离得到 15 个化合物, 主要为三萜和酚酸类化合物, 分别鉴定为 (2 α ,3 α)-二羟基-3,24-异亚丙基二氧基熊果-12(13),20(29)-二烯-28-酸 (1)、2 α ,3 α -二羟基熊果-12-烯-28-酸 (2)、euscaphic acid (3)、2 α -羟基熊果酸 (4)、山香双烯酸 (5)、serrulatin E (6)、齐墩果酸 (7)、3,3'-二乙氧基迷迭香酸 (8)、clinopodic acid B (9)、迷迭香酸 (10)、(Z,E)-2-(3,4-二羟基苯基) 乙烯基酯 (11)、咖啡酸 (12)、咖啡酸乙酯 (13)、2',4'-二羟基查耳酮 (14)、4-羟基苯甲酸二十五酯 (15)。结论 土丹参含有正品丹参相似的酚酸类化合物。化合物 1 为新熊果烷型三萜, 命名为土丹参酸, 所有化合物均为首次从该植物中得到。

关键词: 土丹参; 土丹参酸; 2 α -羟基熊果酸; 山香双烯酸; 齐墩果酸; 迷迭香酸; 咖啡酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)05-1043-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.05.003

Triterpenes and phenolic acids from roots of *Salvia kiaometiensis*

XIA Guang-hui^{1,2}, BI De-wen¹, LI Hong-zhe², WANG Li-qin¹

1. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China

2. College of Pharmaceutical Science, Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650500, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the roots of *Salvia kiaometiensis*, which was used as *S. miltiorrhiza*. **Methods** Compounds were isolated and identified by a variety of chromatographic techniques and spectroscopic methods. **Results** Fifteen compounds were obtained and identified as (2 α ,3 α)-dihydroxy-3,24-(isopropylidenedioxy) urs-12(13),20(29)-diene-28-oic acid (1), 2 α ,3 α -dihydroxyurs-12-ene-28-olic acid (2), euscaphic acid (3), 2 α -hydroxyursolic acid (4), hyptadienic acid (5), serrulatin E (6), oleanolic acid (7), 3,3'-diethoxy rosmarinic acid (8), clinopodic acid B (9), rosmarinic acid (10), (Z,E)-2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethenyl ester (11), caffeic acid (12), caffeic acid ethyl ester (13), 2',4'-dihydroxychalcone (14), and 4-hydroxy-benzoic acid pentacosyl ester (15). **Conclusion** *S. kiaometiensis* has similar phenolic acids with *S. miltiorrhiza*. Compound 1 is a new compound named kiaometic acid. All compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Salvia kiaometiensis* Lévl; kiaometic acid; 2 α -hydroxyursolic acid; hyptadienic acid; oleanolic acid; rosmarinic acid; caffeic acid

土丹参 *Salvia kiaometiensis* Lévl. 为唇形科 (Lamiaceae) 鼠尾草属 *Salvia* L. 植物, 主产于云南东北部和四川中南部^[1], 《中华本草》记载土丹参具有活血调经、化瘀止痛之功, 主治月经不调、痛经、经闭、产后瘀阴腹痛、肝脾肿大、关节痛、心绞痛、心悸、失眠等^[2], 其在民间常代替丹参使用, 又称荞麦地丹参或荞麦地鼠尾草, 其功效和主治与丹参

相似。鼠尾草属多种植物具有极高的药用价值。为了更好地利用鼠尾草属植物的药用资源, 从民间医药汲取养分, 本实验对土丹参化学成分开展了系统研究^[3], 从中分离得到 15 个三萜和酚酸类成分, 分别鉴定为 (2 α ,3 α)-二羟基-3,24-异亚丙基二氧基熊果-12(13),20(29)-二烯-28-酸 [(2 α ,3 α)-dihydroxy-3,24-(isopropylidenedioxy)urs-12(13),20(29)-diene-28-

收稿日期: 2018-10-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31100143)

作者简介: 夏光惠 (1989—), 硕士研究生, 主要从事中药资源、中药化学的研究。E-mail: 853087747@qq.com

*通信作者 李宏哲 (1972—), 副教授, 主要从事中药资源、药用植物分类和组织培养等方面的研究。E-mail: hongzheflying@gmail.com

王利勤 (1973—), 教授, 主要从事天然有机化学的研究。E-mail: kibwang@sohu.com

oic acid, **1**]、 $2\alpha,3\alpha$ -二羟基熊果-12-烯-28-酸 ($2\alpha,3\alpha$ -dihydroxyurs-12-ene-28-olic acid, **2**)、euscaphic acid (**3**)、 2α -羟基熊果酸 (2α -hydroxyursolic acid, **4**)、山香双烯酸 (hyptadienic acid, **5**)、serrulatin E (**6**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **7**)、 $3,3'$ -二乙氧基迷迭香酸 ($3,3'$ -diethoxy rosmarinic acid, **8**)、clinopodic acid B (**9**)、迷迭香酸 (rosmarinic acid, **10**)、(Z,E)-2-(3,4-二羟基苯基)乙烯基酯 [(Z,E)-2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethenyl ester, **11**]、咖啡酸 (caffeic acid, **12**)、咖啡酸乙酯 (caffeic acid ethyl ester, **13**)、 $2',4'$ -二羟基查耳酮 ($2',4'$ -dihydroxy-chalcone, **14**)、4-羟基苯甲酸二十五酯 (4-hydroxy-benzoic acid pentacosyl ester, **15**)。其中化合物 **1** 为新熊果烷型三萜, 命名为土丹参酸, 所有化合物均为首次从该种植物中得到。土丹参含有正品丹参相似的酚酸类化合物。

1 仪器与材料

Waters Autospec Premier 776 质谱仪 (美国 Waters 公司); Bruker DRX 500 MHz 核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 和硅胶薄层板 (GF₂₅₄) 购自青岛谱科分离材料有限公司; Sephadex LH-20, 瑞士 GE Healthcare 公司; MCI 反相材料 (75~150 mm), 日本 Mitsubishi Chemical Corporation; 所用有机溶剂皆为工业级, 经蒸馏后使用。

植物材料为土丹参的根, 于 2014 年 10 月采自云南昭通市巧家县药山镇荞麦地村, 经云南中医学院李宏哲副教授鉴定为唇形科鼠尾草属植物土丹参 *Salvia kiaometiensis* Lévl. 的根, 标本 (2014008) 藏于云南中医学院博物馆腊叶标本馆。

2 提取与分离

称取干燥的土丹参根 (16.0 kg) 粉碎后用 86% 乙醇室温提取 5 次, 减压蒸馏浓缩得浸膏 1 332 g, 用蒸馏水溶解浸膏后加入等量的醋酸乙酯萃取 3 次得醋酸乙酯萃取物 480 g, 该萃取物经硅胶 (100~200 目) 柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (20:1、10:1、7:1、5:1、3:1、1:1、1:3、1:5) 和甲醇梯度洗脱, 经 TLC 检测合并相似流分得 11 个组分 (A~K)。

D (21 g) 部分经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 11:1) 分为 3 个组分 D1~D3, D2 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 16:1、氯仿-甲醇 250:1) 得到化合物 **15** (292 mg)。

F (51 g) 部分经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 13:1→1:1) 划段分为 4 个组分, F4 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1) 得到 3 个组分 F4a~F4c, F4b 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1、氯仿-丙酮 30:1) 得化合物 **13** (300 mg)。F4c 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1) 得到 3 个组分 F4c1~F4c3, F4c3 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 10:1), MCI 柱色谱 (甲醇-水 6:4、7:3、8:2、10:0) 得 10 个组分, 第 2 组分经 Sephadex LH-20 得化合物 **14** (13 mg)。第 9 组分经 Sephadex LH-20 和硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 10:1) 得化合物 **7** (410 mg)。

G (55 g) 部分经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 3.5:1→1:1) 梯度洗脱得 5 个组分 G1~G5, G2 经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮 2:1) 分为 7 个组分 G2a~G2g, G2c 经 MCI 柱色谱 (甲醇-水 6:4、7:3、8:2、10:0) 得 6 个组分 G2c1~G2c6, G2c5 和 G2c6 分别经反复硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 30:1、石油醚-醋酸乙酯 2:1、氯仿-丙酮 10:1) 得化合物 **3** (340 mg) 和 **6** (53 mg)。G2e 经 MCI 柱色谱 (甲醇-水 6:4、7:3、8:2、10:0), 硅胶柱色谱 (氯仿-丙酮 15:1) 得化合物 **4** (67 mg)。G2g 经 MCI 柱色谱 (甲醇-水 6:4、7:3、8:2、10:0), 硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 2:1、氯仿-甲醇 80:1) 得化合物 **5** (39 mg) 和 **2** (12 mg)。G4 经 Sephadex LH-20 分为 6 个组分 G4a~G4f, G4c 经 Sephadex LH-20 和硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 20:1) 得化合物 **8** (66 mg); G4d 经 MCI 柱色谱 (甲醇-水 6:4、7:3、8:2、10:0) 得到化合物 **12** (234 mg); G4f 经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 20:1) 得化合物 **11** (400 mg)。G5 共 32 g, 为糊状物质, 薄层检测为 2 个主点, 取 2 g 经硅胶柱色谱 (氯仿-丙酮 10:1) 分为 2 个组分, 分别经 Sephadex LH-20 和硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 30:1+0.1%甲酸) 得化合物 **9** (500 mg) 和 **10** (730 mg)。

K (77 g) 部分经硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 35:1→0:1) 划段分为 10 个组分, 第 2 组分经反复硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇 50:1→20:1、石油醚-丙酮 6:1→2:1), 凝胶柱色谱 (甲醇-氯仿 1:1) 得化合物 **1** (22.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色固体; ESI-MS m/z : 549 [M+Na]⁺; HR-ESI-MS m/z : 549.356 5 [M+Na]⁺ (计算值

为 549.355 6); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.28 (1H, t, $J = 3.5$ Hz, H-12), 4.67 (1H, s, H-30a), 4.62 (1H, s, H-30b), 3.90 (1H, ddd, $J = 2.8, 4.0, 11.7$ Hz, H-2), 3.77 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3), 3.66 (1H, d, $J = 12.1$ Hz, H-23a), 3.38 (1H, d, $J = 12.1$ Hz, H-23b), 1.02 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 29-Me), 0.85 (3H, s, 25-Me), 1.20 (3H, s, 27-Me), 1.37 (3H, s, 2'-Me), 1.42 (3H, s, 3'-Me), 1.03 (3H, s, 26-Me), 0.74 (3H, s, 23-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 180.9 (s, C-28), 154.5 (s, C-20), 139.5 (s, C-13), 127.1 (d, C-12), 105.3 (t, C-30), 99.7 (s, C-1'), 77.6 (d, C-3), 68.9 (t, C-24), 65.9 (d, C-2), 56.6 (d, C-18), 49.0 (d, C-9), 43.5 (s, C-14), 43.2 (d, C-5), 48.2 (s, C-17), 42.8 (t, C-1), 41.0 (s, C-4), 40.4 (t, C-22), 39.2 (s, C-8), 38.5 (d, C-19), 37.1 (s, C-10), 34.0 (t, C-7), 33.3 (t, C-21), 29.8 (q, C-2'), 29.2 (t, C-15), 25.3 (t, C-16), 24.4 (t, C-11), 23.9 (q, C-27), 19.2 (q, C-3'), 18.6 (t, C-6), 17.9 (q, C-25), 17.7 (q, C-26), 17.2 (q, C-23), 16.8 (q, C-29)。该化合物波谱特征与化合物 2 $\alpha,3\alpha,24$ -trihydroxyurs-12(13),20(29)-diene-28-oic acid methyl ester^[4]较为相似, 只是化合物 1 比该化合物多了 2 个甲基 [δ_{C} 29.8 (C-2'), δ_{C} 19.2 (C-3')] 和 1 个季碳 [δ_{C} 99.7 (C-1')], 少了 1 个甲氧基, 在化合物 1 的二维核磁谱中能看到 H-24 (δ_{H} 3.66, 3.88), H-2' (δ_{H} 1.37), H-3' (δ_{H} 1.42) 与 C-1' (δ_{C} 99.7), H-2' (δ_{H} 1.37) 与 C-3' (δ_{C} 19.2), H-3' (δ_{H} 1.42) 与 C-2' (δ_{C} 29.8) 有 HMBC 相关 (图 1), 说明 2 个甲基和季碳是以丙酮叉的形式与 3 位和 24 位碳连接起来。因此, 化合物 1 的结构鉴定为 (2 $\alpha,3\alpha$)-二羟基-3,24-异亚丙基二氧基熊果-12(13),20(29)-二烯-28-酸, 命名为土丹参酸。

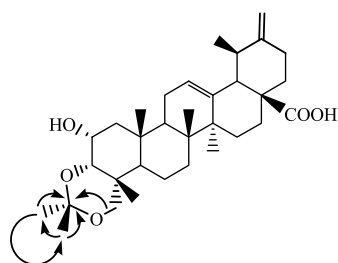


图 1 化合物 1 的关键 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound 1

化合物 2: 白色粉末; ESI-MS m/z : 495 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.32 (1H, t, $J = 3.5$ Hz, H-12), 3.96 (1H ddd, $J = 3.1, 4.2, 11.0$ Hz, H-2), 3.35 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3), 1.16, 1.02, 1.01,

0.99, 0.89, 0.86 (各 3H, s, 29, 27, 24, 25, 23, 26-Me), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 30-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 181.7 (s, C-28), 139.7 (s, C-13), 126.7 (d, C-12), 80.0 (d, C-3), 67.1 (d, C-2), 54.4 (d, C-18), 49.3 (d, C-5), 48.6 (d, C-9), 48.4 (s, C-17), 43.4 (s, C-14), 42.9 (t, C-1), 42.6 (d, C-20), 40.9 (d, C-19), 40.4 (s, C-4), 39.5 (s, C-10), 39.4 (s, C-8), 38.1 (t, C-22), 31.7 (t, C-15), 29.2 (q, C-23), 29.1 (t, C-21), 25.3 (t, C-16), 24.4 (t, C-11), 24.1 (q, C-27), 22.5 (q, C-24), 21.6 (q, C-30), 19.1 (t, C-6), 34.2 (t, C-7), 17.8 (q, C-26), 17.6 (q, C-25), 17.1 (q, C-24)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 2 为 2 $\alpha,3\alpha$ -二羟基熊果-12-烯-28-酸。

化合物 3: 白色粉末; ESI-MS m/z : 511 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.32 (1H, brs, H-12), 3.96 (1H brd, $J = 11.4$ Hz, H-2), 3.37 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-3), 1.37, 1.22, 1.01, 1.01, 0.89, 0.81 (各 3H, s, 29, 27, 24, 25, 23, 26-Me), 0.95 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, 30-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 181.0 (s, C-28), 140.0 (s, C-13), 129.4 (d, C-12), 80.1 (d, C-3), 73.6 (s, C-19), 67.2 (d, C-2), 55.1 (d, C-18), 49.5 (d, C-5), 49.3 (s, C-17), 48.2 (d, C-9), 43.0 (d, C-20), 42.7 (s, C-14), 42.4 (t, C-1), 41.2 (s, C-4), 39.4 (s, C-10), 39.3 (s, C-8), 39.0 (t, C-22), 34.0 (t, C-7), 29.6 (t, C-15), 29.2 (q, C-23), 27.3 (t, C-11), 27.1 (q, C-29), 26.6 (t, C-16), 24.9 (q, C-27), 24.7 (t, C-21), 22.4 (q, C-24), 19.3 (t, C-6), 17.5 (q, C-25), 16.9 (q, C-30), 16.6 (q, C-26)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 3 为 euscaphic acid。

化合物 4: 淡黄色固体; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.44 (1H, s, H-12), 4.08 (1H, brs, H-2), 3.39 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3), 2.60 (1H, d, $J = 10.9$ Hz, H-18), 1.26, 1.19, 1.06, 1.02 (各 3H, s, 29, 27, 25, 24-Me), 0.96 (9H, overlapped, 23, 26, 30-Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 180.0 (s, C-28), 139.3 (s, C-13), 125.6 (d, C-12), 83.9 (d, C-3), 68.7 (d, C-2), 56.0 (d, C-5), 53.6 (d, C-18), 48.2 (s, C-17), 48.1 (d, C-9), 48.0 (t, C-1), 42.6 (s, C-14), 40.1 (s, C-8), 39.9 (s, C-4), 39.5 (d, C-19), 39.4 (d, C-20), 38.5 (s, C-10), 37.5 (t, C-22), 33.6 (t, C-7), 31.1 (t, C-11), 29.4 (q, C-24), 28.7 (t, C-15), 24.9 (t, C-16), 24.0 (q, C-27), 23.8 (t, C-6), 21.5 (q, C-29), 18.9 (t, C-21), 17.8 (q, C-23), 17.6 (q, C-25), 17.5 (q, C-26), 17.0 (q, C-30)。

以上波谱数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 2 α -羟基熊果酸。

化合物 **5**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 493 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.42 (1H, s, H-3), 5.30 (1H, brs, H-12), 4.20 (1H, dd, $J = 14.7, 1.4$ Hz, H-1b), 4.11 (1H, dd, $J = 14.7, 1.4$ Hz, H-1a), 2.60 (1H, td, $J = 13.4, 4.5$ Hz, H-16a), 2.51 (1H, s, H-18), 1.37, 1.22, 1.17, 1.06, 0.98, 0.86 (各 3H, s, 29, 27, 25, 24, 23, 26-Me), 0.95 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, 30-Me); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 182.3 (s, C-28), 156.1 (s, C-2), 140.3 (s, C-13), 135.2 (d, C-3), 129.5 (d, C-12), 73.5 (s, C-19), 64.4 (d, C-5), 61.4 (t, C-1), 55.3 (d, C-18), 51.8 (s, C-10), 49.9 (s, C-17), 44.4 (d, C-9), 43.4 (s, C-14), 43.1 (d, C-20), 42.9 (s, C-8), 42.7 (s, C-4), 39.0 (t, C-22), 35.3 (t, C-7), 30.3 (q, C-23), 30.0 (t, C-15), 27.7 (t, C-11), 27.3 (t, C-16), 27.1 (q, C-27), 26.6 (t, C-21), 25.6 (q, C-29), 21.9 (q, C-24), 19.2 (q, C-25), 19.1 (q, C-26), 18.3 (t, C-6), 16.6 (q, C-30)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为山香双烯酸。

化合物 **6**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 529 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.2 (1H, s, H-12), 3.74 (1H, m, H-2), 3.06 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 1.01 (3H, s, 23-Me), 0.84 (3H, s, 24-Me), 1.06 (3H, s, 25-Me), 1.21 (3H, s, 26-Me), 1.42 (3H, s, 27-Me), 0.92 (3H, s, 29-Me), 0.98 (3H, s, 30-Me); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.1 (s, C-28), 91.6 (s, C-13), 83.7 (d, C-3), 69.0 (d, C-2), 64.8 (d, C-12), 55.3 (d, C-5), 51.9 (s, C-18), 44.7 (d, C-9), 45.3 (s, C-17), 42.4 (s, C-8), 39.3 (s, C-4), 43.1 (s, C-14), 31.8 (s, C-20), 37.8 (s, C-10), 46.4 (t, C-1), 39.3 (t, C-19), 34.3 (t, C-7), 33.9 (t, C-21), 29.4 (t, C-15), 28.9 (t, C-11), 21.3 (t, C-16), 27.5 (t, C-22), 17.7 (t, C-6), 28.9 (q, C-23), 16.6 (q, C-24), 17.9 (q, C-25), 18.9 (q, C-26), 20.2 (q, C-27), 23.6 (q, C-29), 33.2 (q, C-30)。以上波谱数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 serrulatin E。

化合物 **7**: 白色粉末; 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 5.49 (1H, brs, H-12), 3.44 (1H, m, H-3), 1.02 (6H, s, 23, 24-Me), 0.90 (3H, s, 25-Me), 0.95 (3H, s, 26-Me), 1.01 (3H, s, 27-Me), 1.24 (3H, s, 29-Me), 1.28 (3H, s, 30-Me); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 179.9 (s, C-28), 144.6 (s, C-13), 122.3 (d,

C-12), 77.9 (d, C-3), 55.6 (d, C-5), 47.9 (d, C-9), 47.8 (s, C-17), 46.5 (t, C-19), 46.3 (s, C-14), 42.0 (d, C-18), 41.8 (s, C-8), 39.5 (s, C-4), 39.2 (t, C-1), 38.7 (s, C-10), 37.2 (t, C-21), 34.0 (t, C-7), 33.1 (t, C-22), 33.0 (s, C-20), 30.7 (q, C-29), 28.6 (t, C-15), 28.1 (t, C-2), 27.9 (q, C-23), 26.0 (t, C-11), 23.6 (q, C-30), 23.5 (q, C-27), 23.4 (t, C-16), 18.6 (t, C-6), 17.2 (q, C-26), 16.3 (q, C-24), 15.3 (q, C-25)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为齐墩果酸。

化合物 **8**: 黄棕色固体; 1H -NMR (500 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.58 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.17 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.05 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.81 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 6.63 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-5), 6.30 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.16 (1H, dd, $J = 8.0, 5.0$ Hz, H-8), 3.05 (2H, m, H-11), 4.13 (4H, m, $2 \times -OCH_2CH_3$), 1.19 (6H, m, $2 \times -OCH_2CH_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3COCD_3) δ : 170.3 (s, C-9), 166.8 (s, C-9'), 149.0 (s, C-3'), 146.8 (d, C-7'), 146.3 (s, C-4'), 145.7 (s, C-3), 144.9 (s, C-4), 127.3 (s, C-1), 125.7 (s, C-1'), 122.8 (d, C-6'), 121.6 (d, C-6), 116.3 (d, C-2), 115.9 (d, C-5), 115.5 (d, C-5'), 115.2 (d, C-8'), 114.6 (d, C-2'), 74.0 (d, C-8), 37.5 (t, C-7), 61.5 (t, $-OCH_2$), 15.0 (q, CH_3)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为 3,3'-二乙氧基迷迭香酸。

化合物 **9**: 浅黄色油状物; ESI-MS m/z : 397 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.58 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.07 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 6.95 (1H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.71 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 6.68 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.57 (1H, dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, H-6), 6.27 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.22 (1H, dd, $J = 7.5, 5.2$ Hz, H-8), 3.02 (2H, m, H-7), 3.68 (3H, s, OCH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 172.2 (s, C-9), 169.3 (s, C-9'), 149.8 (s, C-3), 147.9 (s, C-3'), 146.8 (d, C-7'), 146.2 (s, C-4'), 145.4 (s, C-4), 128.7 (s, C-1), 127.6 (s, C-1'), 123.6 (d, C-6), 121.8 (d, C-6'), 117.5 (d, C-2'), 116.5 (d, C-2), 116.3 (d, C-5'), 115.2 (d, C-8'), 114.1 (d, C-5), 74.6 (d, C-8), 52.6 (q, OCH_3), 37.8 (t, C-7)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为 clinopodic acid B。

化合物 **10**: 浅黄色油状物; 1H -NMR (500 MHz,

CD₃OD) δ : 7.57 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 7.07 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2'), 6.97 (1H, dd, J = 8.2, 1.7 Hz, H-6'), 6.80 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2), 6.72 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.64 (1H, dd, J = 8.1, 1.7 Hz, H-6), 6.29 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 5.21 (1H, dd, J = 8.3, 4.3 Hz, H-8), 3.08 (2H, m, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 167.1 (s, C-9'), 148.3 (s, C-4'), 146.3 (d, C-7'), 145.4 (s, C-3), 144.8 (s, C-3'), 143.9 (s, C-4), 127.9 (s, C-1), 126.3 (s, C-1'), 121.8 (s, C-6'), 120.4 (d, C-6), 116.2 (d, C-2), 115.1 (d, C-5), 114.9 (d, C-8), 113.8 (d, C-5'), 113.0 (d, C-2'), 73.3 (d, C-8), 36.5 (t, C-7)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为迷迭香酸。

化合物 **11**: 黄色固体; ESI-MS m/z : 337 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.73 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 7.36 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.26 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-7), 7.25 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.12 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 7.00 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.82 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.51 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 5.67 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 164.4 (s, C-9'), 149.4 (s, C-4), 148.1 (d, C-7'), 146.4 (s, C-3), 145.6 (s, C-3'), 145.4 (s, C-4'), 132.8 (d, C-7), 127.3 (s, C-1'), 123.2 (s, C-1), 122.5 (d, C-6), 119.3 (d, C-6'), 117.0 (d, C-2'), 116.4 (d, C-5), 116.0 (d, C-5'), 115.4 (d, C-2), 113.9 (d, C-8), 112.5 (d, C-8')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为 (*Z,E*)-2-(3,4-二羟基苯基) 乙烯基酯。

化合物 **12**: 浅黄色针状晶体 (甲醇); ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.74 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.25 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.14 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-6), 5.99 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 5.43 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 171.1 (s, C-9), 149.4 (s, C-3), 147.0 (d, C-7), 146.7 (s, C-4), 127.7 (s, C-1), 122.8 (d, C-6), 116.5 (d, C-5), 115.5 (d, C-8), 115.1 (d, C-2)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为咖啡酸。

化合物 **13**: 黄色固体; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.55 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 7.06 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.96 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 6.80 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.26 (1H, d, J =

15.9 Hz, H-8), 4.23 (2H, q, J = 7.1 Hz, OCH₂), 1.32 (3H, t, J = 7.1 Hz, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 168.0 (s, C-9), 148.1 (s, C-3), 145.4 (s, C-4), 145.3 (d, C-7), 126.4 (d, C-6), 121.6 (s, C-1), 115.1 (d, C-2), 113.9 (d, C-5), 113.8 (d, C-8), 60.1 (t, OCH₂), 13.3 (q, CH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为咖啡酸乙酯。

化合物 **14**: 黄色针状晶体 (氯仿-甲醇); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.91 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-6'), 7.87 (1H, d, J = 8.3 Hz, H- β), 7.67 (2H, d, J = 3.5 Hz, H-3, 5), 7.60 (1H, d, J = 15.5 Hz, H- α), 7.46 (3H, m, H-2, 4, 6), 6.48 (2H, s, H-3', 5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 192.1 (s, C = O), 166.4 (s, C-2'), 163.3 (s, C-4'), 144.7 (d, C- β), 134.7 (s, C-1), 132.1 (d, C-6'), 130.8 (d, C-4), 129.0 (d, C-2, 6), 128.6 (d, C-3, 5), 120.3 (d, C- α), 114.3 (s, C-1'), 108.1 (d, C-5'), 103.7 (d, C-3')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为 2',4'-二羟基查耳酮。

化合物 **15**: 白色固体; ESI-MS m/z : 511 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.09 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.79 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 4.27 (2H, t, J = 7.0 Hz, H-8), 2.88 (2H, t, J = 7.1 Hz, H-9), 2.31 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-10), 1.62 (2H, m, H-11), 1.32 (40H, m, H-12~31), 0.91 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-32); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 174.1 (s, C-7), 154.4 (s, C-4), 130.0 (d, C-2, 6), 129.9 (d, C-3, 5), 115.3 (s, C-1), 65.0 (t, C-8), 22.7~34.4 (t, C-9~31), 14.1 (q, C-32)。其结构鉴定为 4-羟基苯甲酸二十五酯。

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 (第六十六卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (第7卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [3] 夏光惠, 李元平, 毕德文, 等. 荞麦地鼠尾草根中的二萜类成分 [J]. 有机化学, 2017, 37(10): 2772-2775.
- [4] Mahato S B, Kundu A P. ¹³C NMR spectra of pentacyclic triterpenoids-a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [5] 马凤爱, 吴德玲, 许凤清, 等. 中华猕猴桃果实化学成分的研究 [J]. 中成药, 2016, 38(3): 591-593.
- [6] 鲁学照, 罗厚蔚. 三叶鼠尾草的化学研究 [J]. 中国中药杂志, 1996, 21(7): 424-425.
- [7] Song Y L, Wang Y H, Lu Q, *et al.* Triterpenoids from the

- edible leaves of *Photinia serrulata* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(4): 665-672,
- [8] 赵 谦, 廖矛川, 郭济贤. 凌霄花的化学成分与抗生育活性 [J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(3): 1-6.
- [9] 郭群群, 杜桂彩, 李荣贵, 等. 紫苏抗菌活性成分的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(7): 1292-1294.
- [10] Toshihiro M, Kenroh S, Kumiko S, *et al.* Matrix metalloproteinase-2 inhibitors from *Clinopodium chinense* var. *parviflorum* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(8): 1379-84.
- [11] 吴志军, 欧阳明安, 杨崇仁. 苣叶丹参的多酚类化合物 [J]. 云南植物研究, 1999, 21(3): 393-398.
- [12] Nakanishi T, Nishi M, Inada A, *et al.* Two new potent inhibitors of xanthine oxidase from leaves of *Perilla frutescens* Britton var. *acuta* Kudo [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(6): 1772-1774.
- [13] 朱全飞, 陈日荣, 孙庆文, 等. 西藏胡黄连化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(2): 263-265.
- [14] 张创峰, 沈 硕, 宋联强, 等. 连花清瘟胶囊的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2018, 49(14): 3222-3225.
- [15] 张玉莲, 梅任强, 刘 熙, 等. 东北岩高兰化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(16): 2293-2298.