

柄叶香茶菜化学成分的研究

叶江海, 邓 锐, 邹 娟, 赵臣亮, 张敬杰*

贵州中医药大学, 贵州 贵阳 550025

摘要: 目的 研究柄叶香茶菜 *Rabdosia phyllopoda* 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、光谱数据鉴定化合物结构。结果 从柄叶香茶菜中分离得到了 14 个化合物, 分别鉴定为 (Z)-1,1'-biindenyliden (1)、 β,β -carotene (2)、大根香叶烯 B (3)、2 $\alpha,3\alpha,24$ -三羟基-12-烯-28-齐墩果酸 (4)、阿魏酸二十六烷酯 (5)、过氧化麦角甾醇 (6)、熊果酸 (7)、 α -香树脂酸乙酸酯 (8)、obtusalin (9)、桦木酸 (10)、2 $\alpha,3\alpha,19\alpha$ -三羟基-12-烯-28-乌苏酸 (11)、2 $\alpha,3\alpha$ -二羟基-12-烯-28-齐墩果酸 (12)、2 α -羟基乌苏酸 (13)、叶黄素 (14)。结论 14 个化合物均首次从该植物中分离得到, 其中化合物 1、3、6、9、14 首次从香茶菜属植物中分离得到。

关键词: 香茶菜属; 柄叶香茶菜; 大根香叶烯 B; 过氧化麦角甾醇; 叶黄素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)13-3024-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.13.005

Chemical constituents from *Rabdosia phyllopoda*

YE Jiang-hai, DENG Rui, ZOU Juan, ZHAO Chen-liang, ZHANG Jing-jie

Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents of *Rabdosia phyllopoda*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by chromatography with silica gel, Sephadex LH-20 and by semi-preparative HPLC, and their structures were identified by analysis of spectroscopic evidences and physicochemical properties. **Results** A total of 14 constituents were isolated from *R. phyllopoda* and elucidated as (Z)-1,1'-biindenyliden (1), β,β -carotene (2), germacrene B (3), 2 $\alpha,3\alpha,24$ -trihydroxyolean-12-en-28 oic acid (4), ferulic acid hexacosanyl ester (5), ergosterol peroxide (6), ursolic acid (7), α -amyrin acetate (8), obtusalin (9), betulinic acid (10), 2 $\alpha,3\alpha,19\alpha$ -trihydroxy-12-en-28-urs acid (11), 2 $\alpha,3\alpha$ -dihydroxyl-12-ene-28 oic acid (12), 2 α -hydroxyursolic acid (13), and lutein (14). **Conclusion** The 14 compounds are isolated from this plant for first time, and compound 1, 3, 6, 9, 14 are isolated from the plants of *R. phyllopoda* for the first time.

Key words: *Rabdosia* (Bl.) Hassk.; *Rabdosia phyllopoda* (Diels) Hara; germacrene B; ergosterol peroxide; lutein

柄叶香茶菜 *Rabdosia phyllopoda* (Diels) Hara 多年生草本, 又名烙铁草^[1], 为香茶菜属 *Rabdosia* (Bl.) Hassk. 植物, 主要分布在我国广西、湖南、云南、四川、贵州^[2]。民间以其根、叶入药, 具有清热解毒、活血止痛之功效。杨一兵等^[3]对湖南凤凰县产柄叶香茶菜的二萜成分进行了研究, 主要为卢氏冬凌草素 (ludondnin) 和贵州冬凌草素 (guidongnin), 体外抗菌活性表明卢氏冬凌草素和贵州冬凌草素对大肠杆菌、溶血性链球菌、金黄色葡萄球菌、卡他杆菌、伤寒杆菌、痢疾杆菌、变形杆菌有抑菌作用, 但未见柄叶香茶菜其他化学成分

的相关报道。为了探讨柄叶香茶菜化学成分结构类型及活性较好的先导化合物, 本实验采用现代分离纯化方法对柄叶香茶菜化学成分进行了研究, 从中分离到 14 个化合物, 分别鉴定为 (Z)-1,1'-biindenyliden (1)、 β,β -carotene (2)、大根香叶烯 B (3)、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, 4)、阿魏酸二十六烷酯 (ferulic acid hexacosanyl ester, 5)、过氧化麦角甾醇 (ergosterol peroxide, 6)、熊果酸 (ursolic acid, 7)、 α -香树脂酸乙酸酯 (α -amyrin acetate, 8)、obtusalin (9)、桦木酸 (betulinic acid, 10)、2 $\alpha,3\alpha,19\alpha$ -

收稿日期: 2019-05-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81760772); 贵州省一流学科项目 (GNYL [2017] 008); 贵州省一流学科项目 (GNYL [2017] 008 号-7-Y)

作者简介: 叶江海 (1988—), 男, 助理实验师, 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

三羟基-12-烯-28-乌苏酸 (2 α ,3 α ,19 α -trihydroxy-12-en-28-urs acid, **11**)、2 α ,3 α -二羟基-12-烯-28-齐墩果酸 (2 α ,3 α -dihydroxyl-12-ene-28-oic acid, **12**)、2 α -羟基乌苏酸 (2 α -hydroxyursolic acid, **13**)、叶黄素 (lutein, **14**)。14 个化合物均首次从该植物中分离得到, 其中化合物 **1**、**3**、**6**、**9**、**14** 首次从香茶菜属植物中分离得到。

1 仪器与试剂

Bruker Avance NEO 600 型核磁共振波谱仪 (德国 BRUKER 仪器公司); Bruker Daltonics Compact (德国 BRUKER 仪器公司); Agilent 1260 型半制备 HPLC (美国 Agilent 公司); BUCHI-R-215 型旋转蒸发仪 (瑞士布奇有限公司); MS105DU 电子分析天平 (瑞士仪器公司); GZX-9070 电热鼓风干燥箱 (上海博讯实业有限公司); HNX-460 粉碎机 (北京环亚天元机械技术有限公司) 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂, 200~300 目); GF₂₅₄ 硅胶板 (青岛海洋化工厂, 50 mm×100 mm); 葡聚糖凝胶 LH-20 (上海伊卡生物技术有限公司); 柱色谱聚酰胺 (浙江生化塑料厂); MCI (日本 Mitsubishi 化学公司, 75~150 目); Sephadex LH-20, 显色剂为 10% H₂SO₄-EtOH 溶液, 其他试剂均为工业试剂和分析纯试剂。

实验药材于 2017 年 10 月采自广西田林, 原植物经贵州中医药大学孙庆文教授鉴定为唇形科香茶菜属植物柄叶香茶菜 *Rabdosia phyllopada* (Diels) Hara, 原植物标本 (GY201710014) 存放于贵州中医药大学。

2 提取与分离

干燥药材 7.5 kg, 粉碎成粗粉, 并用 95% 工业甲醇进行冷浸法提取 5 次, 每次 7 d, 减压浓缩得稠浸膏 (约 770 g)。稠浸膏用适量醋酸乙酯与甲醇充分溶解, 采用硅胶柱色谱方法进行洗脱, 最终分为 5 个部分 A~E。A 部分用适量醋酸乙酯充分溶解, 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 10:1→1:1) 梯度系统, Sephadex LH-20 柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 反复分离纯化得到化合物 **1** (4.2 mg)、**4** (5.7 mg)、**2** (11.3 mg)、**3** (7.6 mg)。B 部分用适量醋酸乙酯溶解, 经硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 20:1→1:1) 梯度洗脱, Sephadex LH-20 柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 反复分离纯化得到化合物 **6** (8.1 mg)、**7** (34.5 mg); C 部分用适量二氯甲烷和甲醇混合溶液充分溶解, 选用 MCI 柱色谱进行脱色, 再采用硅

胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯 4:1→1:1) 梯度洗脱, Sephadex LH-20 柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 分离纯化得到化合物 **9** (56.9 mg)、**8** (5.5 mg)、**10** (8.9 mg); D 部分和 E 部分有很多相似成分, 故将这 2 部分合并, 用适量甲醇溶液充分溶解, 采用硅胶柱色谱方法, 用 (二氯甲烷-甲醇 10:1→1:1) 进行梯度洗脱, Sephadex LH-20 柱色谱 (二氯甲烷-甲醇 1:1) 分离纯化得到化合物 **11** (11.2 mg)、**12** (16 mg), 再用半制备 HPLC (甲醇-水 80:20) 进行纯化, 最终得到化合物 **13** (13.8 mg)、**14** (21.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末; 易溶于二氯甲烷, 薄层检测 10% H₂SO₄-EtOH 显绿色。ESI-MS m/z : 227 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 8.80 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-7, 15), 8.74 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-1, 9), 8.02 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2, 10), 8.00 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-4, 12), 7.72 (2H, dd, J = 8.3, 6.9 Hz, H-6, 14), 7.64 (2H, m, H-5, 13); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 121.4 (C-1, 9), 127.5 (C-2, 10), 132.3 (C-3, 11), 128.4 (C-4, 12), 126.5 (C-5, 13), 126.8 (C-6, 14), 123.3 (C-7, 15), 130.7 (C-8, 16), 128.4 (C-17, 18)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为 (Z)-1,1'-biindenyliden。

化合物 **2**: 棕红色至暗红色结晶粉末; 易溶于氯仿, 薄层检测 10% H₂SO₄-EtOH 显褐绿色。ESI-MS m/z : 535 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.03 (12H, s, 16, 17-CH₃), 1.72 (6H, s, 18-CH₃), 1.97 (12H, s, 19, 20-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 34.4 (C-1, 1'), 39.8 (C-2, 2'), 19.4 (C-3, 3'), 33.3 (C-4, 4'), 130.1 (C-5, 5'), 138.0 (C-6, 6'), 126.8 (C-7, 7'), 137.9 (C-8, 8'), 136.2 (C-9, 9'), 131.0 (C-10, 10'), 125.2 (C-11, 11'), 137.4 (C-12, 12'), 136.6 (C-13, 13'), 132.6 (C-14, 14'), 129.5 (C-15, 15'), 29.1 (C-16, 16'), 29.1 (C-17, 17'), 21.9 (C-18, 18'), 12.9 (C-19, 19'), 13.0 (C-20, 20')。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为 β , β -carotene。

化合物 **3**: 无色透明油状物; 易溶于氯仿, 薄层检测 10% H₂SO₄-EtOH 显粉红色。ESI-MS m/z : 205 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.14 (1H, brd, J = 8.0 Hz, H-1), 5.11 (1H, brd, J = 4.0 Hz, H-5), 1.97~2.09 (10H, m, H-2, 3, 6, 8, 9), 1.68 (3H, s, 15-CH₃), 1.56~1.60 (9H, s, 12, 3, 14-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 124.4 (C-1), 29.9

(C-2), 28.4 (C-3), 135.1 (C-4), 124.5 (C-5), 39.9 (C-6), 131.4 (C-7), 26.9 (C-8), 26.8 (C-9), 135.3 (C-10), 124.4 (C-11), 16.2 (C-12), 16.3 (C-13), 17.9 (C-14), 25.9 (C-15)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为大根香叶烯 B。

化合物 **4**: 白色粉末; 易溶于甲醇, 薄层检测 10% H₂SO₄-EtOH 显紫红色。ESI-MS m/z : 487 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOH-*d*₄) δ : 5.20 (1H, br.s, H-12), 4.63 (1H, d, J = 3.4 Hz, H-3), 3.86 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-24a), 3.60 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-24b), 2.76 (1H, dd, J = 14.0, 4.5 Hz, H-18), 1.12 (3H, s, H-23), 1.00 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, s, H-26), 0.75 (3H, H-30); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOH-*d*₄) δ : 42.2 (C-1), 66.5 (C-2), 74.4 (C-3), 43.0 (C-4), 49.6 (C-5), 19.7 (C-6), 33.5 (C-7), 40.4 (C-8), 48.4 (C-9), 39.5 (C-10), 24.3 (C-11), 123.4 (C-12), 145.5 (C-13), 45.4 (C-14), 28.5 (C-15), 24.2 (C-16), 47.5 (C-17), 42.3 (C-18), 47.2 (C-19), 31.5 (C-20), 34.3 (C-21), 33.5 (C-22), 23.5 (C-23), 65.4 (C-24), 17.5 (C-25), 17.4 (C-26), 26.2 (C-27), 182.3 (C-28), 34.4 (C-29), 24.2 (C-30)。以上光谱数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 2 α ,3 α ,24-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸。

化合物 **5**: 白色粉末; 易溶于氯仿, 薄层检测 10% H₂SO₄-EtOH 显粉红色。ESI-MS m/z : 585 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.61 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 7.07 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6), 7.03 (1H, s, H-2), 6.91 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.29 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 5.87 (1H, s, -OH), 4.18 (2H, t, J = 6.3 Hz, 1'-CH₂), 3.93 (1H, s, -OCH₃), 0.88 (3H, t, J = 6.5 Hz, 28'-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 127.3 (C-1), 109.4 (C-2), 146.8 (C-3), 147.9 (C-4), 115.8 (C-5), 123.2 (C-6), 144.8 (C-7), 114.8 (C-8), 167.5 (C-9), 64.8 (C-1'), 32.1 (C-2'), 29.9 (C-3'~20'), 29.8 (C-21'), 29.8 (C-22'), 29.7 (C-23'), δ : 29.5 (C-24'), 28.9 (C-25'), 26.1 (C-26'), 22.8 (C-27'), 14.3 (C-28'), 56.1 (-OMe)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为阿魏酸二十八烷酯。

化合物 **6**: 白色粉末; 易溶于氯仿, 薄层检测 10% H₂SO₄-EtOH 显黄色。ESI-MS m/z : 429 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.50 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 6.24 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-7), 5.22 (1H, dd, J = 15.1, 7.4 Hz, H-23), 5.13 (1H, dd, J = 15.3, 7.9

Hz, H-22), 3.97 (1H, m, H-3), 0.99 (1H, d, J = 6.5 Hz, 21-CH₃), 0.90 (1H, d, J = 6.8 Hz, 28-CH₃), 0.88 (3H, s, 19-CH₃), 0.83 (1H, s, 26-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 34.8 (C-1), 30.2 (C-2), 66.6 (C-3), 37.0 (C-4), 82.3 (C-5), 135.5 (C-6), 130.9 (C-7), 79.6 (C-8), 51.2 (C-9), 37.1 (C-10), 23.5 (C-11), 39.5 (C-12), 44.7 (C-13), 51.8 (C-14), 20.8 (C-15), δ : 28.8 (C-16), 56.3 (C-17), 13.0 (C-18), 18.3 (C-19), 39.9 (C-20), 21.0 (C-21), 135.3 (C-22), 132.4 (C-23), 42.9 (C-24), 33.2 (C-25), 20.1 (C-26), 19.8 (C-27), 17.7 (C-28)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为过氧化麦角甾醇。

化合物 **7**: 白色粉末; 易溶于甲醇, 薄层检测 10% H₂SO₄-EtOH 显紫红色。ESI-MS m/z : 457 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄) δ : 0.84 (13H, s, 27-CH₃), 1.02 (3H, s, 25-CH₃), 1.07 (3H, s, 26-CH₃), 1.08 (3H, s, 30-CH₃), 1.24 (3H, s, 24-CH₃), 1.81 (3H, s, 23-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-*d*₄) 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)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为熊果酸。

化合物 **8**: 白色粉末; 易溶于氯仿, 薄层检测 10% H₂SO₄-EtOH 显紫红色。ESI-MS m/z : 469 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.80 (3H, s, 28-CH₃), 0.87 (3H, s, 23-CH₃), 0.88 (6H, s, 24, 30-CH₃), 0.98 (3H, s, 29-CH₃), 1.01 (3H, s, 26-CH₃), 1.06 (3H, s, 25-CH₃), 1.30 (3H, s, 27-CH₃), 2.05 (3H, s, -OAc) 4.50 (1H, m, H-3), 5.12 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.6 (C-1), 23.8 (C-2), 81.1 (C-3), 37.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.4 (C-6), 33.0 (C-7), 39.8 (C-8), 47.8 (C-9), 36.9 (C-10), 23.4 (C-11), 124.5 (C-12), 139.8 (C-13), 42.2 (C-14), 28.2 (C-15), δ : 33.9 (C-16), 59.2 (C-17), 39.8 (C-18), 18.3 (C-19), 40.2 (C-20), 31.4 (C-21), 41.7 (C-22), 28.2 (C-23), 16.9 (C-24), 15.9 (C-25), 17.0 (C-26), 17.7 (C-27), 28.9 (C-28), 23.5 (C-29), 21.5 (C-30), 171.2, 21.6-OAc。以上光谱数据与文献报道基本一

致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 α -香树脂酸乙酸酯。

化合物 **9**: 白色粉末; 易溶于氯仿, 薄层检测 10% H_2SO_4 -EtOH 显紫红色。ESI-MS m/z : 443 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.73 (1H, d, J = 11.9 Hz, H-5), 0.79 (3H, s, 25- CH_3), 0.81 (2H, d, J = 5.9 Hz, 30- CH_3), 0.93 (3H, s, 26- CH_3), 0.95 (3H, d, J = 4.4 Hz, 29- CH_3), 0.99 (3H, s, 24- CH_3), 1.00 (3H, s, 23- CH_3), 1.10 (3H, s, 28- CH_3), 3.53 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-27), 5.14 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 39.4 (C-1), 27.3 (C-2), 79.0 (C-3), 38.0 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.8 (C-7), 40.0 (C-8), 47.7 (C-9), 36.9 (C-10), 23.3 (C-11), 125.1 (C-12), 138.7 (C-13), 42.1 (C-14), 23.4 (C-15), 26.0 (C-16), 38.8 (C-17), 54.0 (C-18), 39.4 (C-19), 39.4 (C-20), 30.6 (C-21), 35.2 (C-22), 28.1 (C-23), 16.8 (C-24), 15.7 (C-25), 15.6 (C-26), 70.0 (C-27), 23.3 (C-28), 21.3 (C-29), 17.4 (C-30)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **9** 为 obtusalin。

化合物 **10**: 白色粉末; 易溶于甲醇, 薄层检测 10% H_2SO_4 -EtOH 显紫色。ESI-MS m/z : 457 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ : 0.84 (13H, s, 27- CH_3), 1.02 (3H, s, 25- CH_3), 1.07 (3H, s, 26- CH_3), 1.08 (3H, s, 30- CH_3), 1.24 (3H, s, 24- CH_3), 1.81 (3H, s, 23- CH_3); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ : 38.0 (C-1), 28.7 (C-2), 78.5 (C-3), 39.7 (C-4), 56.3 (C-5), 19.2 (C-6), 35.2 (C-7), 41.5 (C-8), 51.3 (C-9), 37.9 (C-10), 21.6 (C-11), 26.5 (C-12), 39.0 (C-13), 43.2 (C-14), 30.7 (C-15), 33.3 (C-16), 57.0 (C-17), 48.2 (C-18), 50.1 (C-19), 151.7 (C-20), 29.0 (C-21), 37.9 (C-22), 31.6 (C-23), 16.7 (C-24)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为桦木酸。

化合物 **11**: 白色粉末; 易溶于甲醇, 薄层检测 10% H_2SO_4 -EtOH 显紫黑色。ESI-MS m/z : 487 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ : 0.91 (13H, s, 26- CH_3), 0.99 (3H, s, 23- CH_3), 1.11 (6H, s, 24, 30- CH_3), 1.27 (3H, s, 25- CH_3), 1.42 (3H, s, 27- CH_3), 1.65 (3H, s, 29- CH_3); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ : 43.2 (C-1), 66.5 (C-2), 79.3 (C-3), 39.0 (C-4), 49.1 (C-5), 19.0 (C-6), 33.9 (C-7), 40.9 (C-8), 48.0 (C-9), 38.9 (C-10), 24.4 (C-11), 128.4 (C-12), 140.9 (C-13), 42.5 (C-14), 29.6 (C-15), 26.7 (C-16), 48.6 (C-17), 55.0 (C-18), 73.0 (C-19), 42.7 (C-20), 27.3 (C-21), 39.2 (C-22), 29.8 (C-23), 22.6 (C-24), 17.0 (C-25),

17.2 (C-26), 25.0 (C-27), 181.1 (C-28), 27.4 (C-29), 17.6 (C-30)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为 2 α ,3 α ,19 α -三羟基-12-烯-28-乌苏酸。

化合物 **12**: 白色粉末; 易溶于甲醇, 薄层检测 10% H_2SO_4 -EtOH 显紫色。ESI-MS m/z : 471 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ : 0.82 (3H, s, 26- CH_3), 0.87 (3H, s, 23- CH_3), 0.92 (3H, s, 24- CH_3), 0.95 (3H, s, 29- CH_3), 0.99 (3H, s, 30- CH_3), 1.00 (3H, s, 25- CH_3), 1.19 (3H, s, 27- CH_3), 2.85 (1H, m, H-18), 3.93 (1H, m, H-2), 5.26 (1H, t, J = 3.5 Hz, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ : 42.7 (C-1), 67.1 (C-2), 80.1 (C-3), 39.5 (C-4), 49.3 (C-5), 19.2 (C-6), 33.9 (C-7), 40.7 (C-8), 47.6 (C-9), 39.4 (C-10), 24.0 (C-11), 123.5 (C-12), 145.3 (C-13), 43.0 (C-14), 28.8 (C-15), 24.6 (C-16), 48.6 (C-17), 42.5 (C-18), 47.3 (C-19), 31.6 (C-20), 33.6 (C-21), 34.9 (C-22), 22.7 (C-23), 29.2 (C-24), 16.9 (C-25), 17.8 (C-26), 26.5 (C-27), 181.9 (C-28), 24.0 (C-29), 33.8 (C-30)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为 2 α ,3 α -二羟基-12-烯-28-齐墩果酸。

化合物 **13**: 白色粉末; 易溶于甲醇, 薄层检测 10% H_2SO_4 -EtOH 显紫红色。ESI-MS m/z : 473 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ : 0.97 (3H, d, J = 6.4 Hz, 23- CH_3), 1.00 (3H, s, 26- CH_3), 1.06 (3H, s, 30- CH_3), 1.10 (3H, s, 24- CH_3), 1.23 (3H, s, 29- CH_3), 1.28 (3H, s, 26- CH_3), 1.30 (3H, s, 25- CH_3), 3.42 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-3), 4.12 (1H, m, H-2), 5.48 (1H, s, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{MeOH}-d_4$) δ : 48.4 (C-1), 69.0 (C-2), 84.2 (C-3), 40.2 (C-4), 56.3 (C-5), 19.2 (C-6), 31.5 (C-7), 40.4 (C-8), 48.5 (C-9), 38.8 (C-10), 24.1 (C-11), 125.9 (C-12), 139.7 (C-13), 42.9 (C-14), 29.0 (C-15), 25.3 (C-16), 48.4 (C-17), 53.9 (C-18), 39.9 (C-19), 39.8 (C-20), 33.9 (C-21), 37.8 (C-22), 29.8 (C-23), 17.4 (C-24), 17.9 (C-25), 17.9 (C-26), 24.3 (C-27), 180.6 (C-28), 18.1 (C-29), 21.8 (C-30)。以上光谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 2 α -羟基乌苏酸。

化合物 **14**: 橘红色粉末; 易溶于氯仿, 薄层检测 10% H_2SO_4 -EtOH 显褐绿色。ESI-MS m/z : 569 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.85 (3H, s, 17'- CH_3), 1.00 (3H, s, 16'- CH_3), 1.07 (6H, brs, 16, 17- CH_3), 1.62 (3H, s, 18'- CH_3), 1.74 (3H, s, 18- CH_3),

1.91 (3H, s, 19'-CH₃), 0.85 (3H, s, 17'-CH₃), 1.96 (6H, brs, 20, 20'-CH₃), 4.00 (1H, m, H-3), 4.25 (1H, m, H-3'); ¹³C-NMR (150 Hz, CDCl₃) δ: 37.3 (C-1), 37.3 (C-1'), 48.6 (C-2), 44.8 (C-2'), 65.3 (C-3), 66.1 (C-3'), 42.7 (C-4), 124.6 (C-4'), 28.9 (C-5), 137.9 (C-5'), 137.7 (C-6), 55.1 (C-6'), 125.0 (C-7), 128.9 (C-7'), 138.7 (C-8), 137.7 (C-8'), 136.6 (C-9), 136.7 (C-9'), 131.5 (C-10), 131.5 (C-10'), 124.6 (C-11), 125.0 (C-11'), 137.9 (C-12, 12', 13), 136.6 (C-13'), 132.7 (C-14, 14'), 130.2 (C-15), 130.3 (C-15'), 28.9 (C-16), 29.7 (C-16'), 30.4 (C-17), 24.4 (C-17'), 21.8 (C-18), 23.0 (C-18'), 12.9 (C-19), 13.3 (C-19'), 13.0 (C-20, 20')。以上光谱数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为叶黄素。

参考文献

- [1] 杨一兵, 刘淑卿, 王保德, 等. 柄叶香茶菜二萜成份研究 [J]. 应用与环境生物学报, 1997, 3(1): 79-81.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第66卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [3] 杨一兵, 朱大元. 柄叶香茶菜及其甲素体外抑菌的研究 [J]. 现代应用药学, 1995, 12(2): 25-26.
- [4] 王 珺, 高 羽, 张朝凤, 等. 对叶百部中的非生物碱类成分 [J]. 药学与临床研究, 2012, 20(3): 193-195.
- [5] Palermo J A, Eduarw G, *et al.* Carotenoids from three red algae of the Corallinaceae [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(9): 2983-2986.
- [6] 樊晓娜, 林 生, 朱承根, 等. 小花异裂菊中的萜类成分及其活性 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(3): 315-322.
- [7] 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.
- [8] 王国艳, 林平川, 王峥涛, 等. 紫菀酚类化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(10): 946-948.
- [9] 巢剑非, 殷志琦, 叶文才, 等. 构树的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(13): 1078-1080.
- [10] 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.
- [11] Niaz A. Brine shrimp cytotoxicity of crude methanol extract and antispasmodic activity of α-amyrin acetate from *Tylophora hirsuta* Wall [J]. *BMC Compl Alter Med*, 2013, 13(6): 135-142.
- [12] 刘 莹, 李喜凤, 刘艾林, 等. 细皱香薷叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(9): 1356-1359.
- [13] 杨维力, 田 军, 彭树林, 等. 南川鹭鸶草的化学成分 [J]. 药学学报, 2001, 36(8): 590-594.
- [14] 牛宝静, 马柱坤, 廖志新, 等. 异叶青兰的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(2): 147-152.
- [15] 戴 畅, 刘 屏, 刘 超, 等. 藓类植物回心草化学成分研究 II [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(13): 1080-1082.
- [16] Otaka J, Seo S, Nishimura M. Lutein, a natural carotenoid, induces α-1,3-glucan accumulation on the cell wall surface of fungal plant pathogens [J]. *Molecules*, 2016, 21(8): 980-990.