

大叶紫珠化学成分研究

黄美仙^{1,2,3}, 闵建国¹, 周艳林¹, 邹 洵^{1*}, 戴 航^{3*}

1. 桂林三金药业股份有限公司, 广西 桂林 541004

2. 广西仙荣中药科技有限公司, 广西 南宁 530022

3. 广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530200

摘要: 目的 研究大叶紫珠 *Callicarpa macrophylla* 二氯甲烷部位的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、聚酰胺柱色谱进行分离纯化, 并采用波谱技术鉴定其结构。结果 从大叶紫珠的二氯甲烷部位分离出 13 个化合物, 分别鉴别为 5-羟基-3,7,4'-甲氧基黄酮 (1)、3,7,3',4'-甲氧基槲皮素 (2)、乌发醇 (3)、木犀草素 (4)、5-羟基-3,7-二甲氧基-4-甲基黄酮 (5)、3,7-二甲氧基槲皮素 (6)、胡萝卜苷 (7)、linoleic acid (8)、异海松酸 (9)、2-[(4aR,6aR,6aS,6bR,10S,12aR,14bS)-10-hydroxy-2,2,6a,6b,9,9,12a-heptamethyl-1,3,4,5,6,6a,7,8,8a,10,11,12,13,14b-tetradecahydronicen-4a-yl] (10)、豆甾醇 (11)、熊果酸 (12)、 β -谷甾醇 (13)。结论 化合物 1、3、4、5、6、8、9、10、11、12 为首次从该植物分离得到。

关键词: 大叶紫珠; 黄酮类; 甾体类; 5-羟基-3,7,4'-甲氧基黄酮; 乌发醇; 木犀草素; 3,7-二甲氧基槲皮素; 异海松酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)13-4312-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.13.004

Chemical constituents of *Callicarpa macrophylla*

HUANG Meixian^{1,2,3}, MIN Jianguo¹, ZHOU Yanlin¹, ZOU Xun¹, DAI Hang³

1. Guilin Sanjin Pharmaceutical Co., Ltd., Gulin 541004, China

2. Guangxi Xianzhu Traditional Chinese Medicine Technology Co., Ltd., Nanning 530022, China

3. Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China

Abstract: Objective To study the dichloromethane chemical constituents of *Callicarpa macrophylla*. **Methods** The chemical constituents of *C. macrophylla* were isolated and purified by Silica gel column chromatography, gel column chromatography and polyamide column chromatography. The structures were identified by spectral methods. **Results** Thirteen compounds were isolated from the dichloromethane fraction of *C. macrophylla* and identified as: 5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (1), quercetin 3,7,3',4'-tetra-O-methyl ether (2), uvaol (3), luteolin (4), 5-hydroxy-3,7-methoxy-4-methyl flavane (5), 3,7-dimethoxyquercetin (6), daucosterol (7), linoleic acid (8), isopimaric acid (9), 2-[(4aR,6aR,6aS,6bR,10S,12aR,14bS)-10-hydroxy-2,2,6a,6b,9,9,12a-heptamethyl-1,3,4,5,6,6a,7,8,8a,10,11,12,13,14b-tetradecahydronicen-4a-yl] (10), stigmaterol (11), ursolic acid (12), and β -sitosterol (13). **Conclusion** Compounds 1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 and 12 were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Callicarpa macrophylla* Vahl; flavones; steroids; 5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone; uvaol; luteolin; 3,7-dimethoxyquercetin; isopimaric acid

大叶紫珠 *Callicarpa macrophylla* Vahl 是马鞭草科 (Vitaceae) 紫珠属 *Callicarpa* Linn. 的叶或带叶嫩枝^[1]。大叶紫珠为《中国药典》2020 年版收载品种中药复方制剂三七血伤宁胶囊、单味药制剂紫地宁血散等中成药处方主要药味, 具有散瘀止血、消

肿止痛之功, 临床上用于衄血、咯血、吐血、便血、外伤出血、跌打肿痛等症。作为瑶族医药习用药材, 收载于《广西瑶药材质量标准 (第一卷)》, 瑶医认为具有止血消炎、祛风除湿、消肿止痛、生肌敛口、利尿之功。据《本草拾遗》记载, 大叶紫珠味辛、

收稿日期: 2023-11-04

基金项目: 广西自然科学基金项目 (XP019085); 广西科技重大专项-广西中药民族药产业集群协同攻关与优势产品提质增效研究 (桂科 AA23023035)

作者简介: 黄美仙, 女, 硕士, 研究方向为中药化学成分。E-mail: 1793077132@qq.com

*通信作者: 邹 洵, 男, 硕士, 研究方向为中药新药研发。E-mail: xunzou@hotmail.com

戴 航, 女, 副教授, 研究方向为中药活性成分、质量控制研究、新药开发研究及结构修饰研究。E-mail: 505210730@qq.com

苦,性平,具有重要药用价值,多具抗炎止血活性,可散瘀止血、消肿止痛的作用,可以对衄血、咳血、吐血、便血、外伤出血、跌扑肿痛等症状进行治疗,在临床和民间得到了广泛的应用,目前,因各种原因而广泛应用于出血治疗,常用做止血药和治疗烧伤的药物^[2-3]。研究报道大叶紫珠含有黄酮类、苯乙醇苷类、甾体类、酚酸类、苯丙素类、萜类等化学成分^[4-7]。为进一步丰富大叶紫珠的化学成分研究,本研究针对大叶紫珠二氯甲烷部位提取物中分离纯化得到 13 个化合物,分别为 5-羟基-3,7,4'-甲氧基黄酮(5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone, **1**)、3,7,3',4'-甲氧基槲皮素(queracetin-3,7,3',4'-tetra-O-methyl ether, **2**)、乌发醇(uvaol, **3**)、木犀草素(luteolin, **4**)、5-羟基-3,7-二甲氧基-4-甲基黄酮(5-hydroxy-3,7-dimethoxy-4-methylflavane, **5**)、3,7-二甲氧基槲皮素(3,7-dimethoxyquercetin, **6**)、胡萝卜苷(daucosterol, **7**)、linoleic acid (**8**)、异海松酸(isopimaric acid, **9**)、2-[(4aR,6aR,6aS,6bR,10S,12aR,14bS)-10-hydroxy-2,2,6a,6b,9,9,12a-heptamethyl-1,3,4,5,6,6a,7,8,8a,10,11,12,13,14b-tetradecahydronicen-4a-yl](**10**)、豆甾醇(stigmasterol, **11**)、熊果酸(ursolic acid, **12**)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **13**)。其中,化合物 **1**、**3**~**6**、**8**~**12** 为首次从该植物分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE-600 型核磁共振谱仪(德国布鲁克公司); EL204 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司); KQ3200B 型超声清洗机(昆山市超声仪器有限公司); EYELA 旋转蒸发仪(上海爱郎仪器有限公司); Avance III HD-500 MHz 型核磁共振光谱仪; ZF-1 型三用紫外分析仪(上海驰唐实业有限公司); OSB-2200 型旋转蒸发仪(上海爱郎仪器有限公司); HWS-24 型电热恒温水浴锅(上海齐欣科学仪器有限公司); DHG-9203A 型电热恒温鼓风干燥器(上海齐欣科学仪器有限公司); SQP 电子分析天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]; KQ-500DA 型超声仪(昆山市超声仪器有限公司); KQ3200B 型超声清洗仪器(江苏昆山超声仪器有限公司); DZF-6050 型真空干燥箱(上海齐欣仪器有限公司); SHZ-D (III) 型循环水真空泵(巩义予华仪器有限公司); FW177 型摇摆式中药粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司)。

大叶紫珠药材采于广西壮族自治区,购自桂林三金药业股份有限公司,经桂林三金药物研究院钟

小清教授鉴定为马鞭草科植物大叶紫珠 *C. macrophylla* Vahl 的叶或带叶嫩枝。

2 提取与分离

取大叶紫珠 20 kg,破碎,用 100 L 70%乙醇浸提 5 次,减压回收溶剂,得到总提取物。用水分散后,用二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇按顺序进行重复萃取,并对溶剂进行回收,得到二氯甲烷部位(3.18 kg)、醋酸乙酯部位(340 g)和正丁醇部位(1.96 kg)。二氯甲烷部位浸膏 3.18 kg,用聚酰胺柱色谱(60~100 目)分离,以乙醇-水(20:80→50:50→70:30→90:10→95:5)梯度洗脱,分得组分 AB1~20。40%乙醇洗出黄色结晶,固体易溶于二氯甲烷等低极性溶剂,用甲醇反复冲洗几遍,得化合物 **1** (351.1 mg)。

组分 AB8 (50 g) 过硅胶柱,洗脱梯度:石油醚→石油醚-醋酸乙酯 100:1→80:1→60:1→40:1→20:1→15:1→10:1→5:1→3:1→1:1→醋酸乙酯,经 TLC 检识合并,AB8 第 2 个流分用氯仿-甲醇(1:1)洗脱,过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱得到化合物 **2** (271.0 mg)。AB8 第 7 个流分过硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(90:1→70:1→40:1→20:1→15:1→10:1→5:1→2:1→0:1),每 30 mL 接一流分,经 TLC 检识合并,AB8-7 第 3 个流分取 0.2 g 溶于氯仿,过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,氯仿-甲醇(1:1)洗脱,每 5 mL 接一流分,得化合物 **3** (26.1 mg)。AB8 第 10 个组分过硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(100:1→80:1→70:1→60:1→50:1→40:1→30:1→20:1→10:1→5:1→1:1→0:1),每 50 mL 接一流分,经 TLC 薄层色谱检识合并,AB8 第 17 个流分(0.2 g)过凝胶柱色谱,氯仿-甲醇(1:1)洗脱,过凝胶柱色谱,得到化合物 **4** (411.2 mg)。第 60~78 流分合并,得黄色针晶,难溶于低极性溶剂,用甲醇冲洗 5 次,得到化合物 **5** (542.4 mg)。

组分 AB11 (100 g) 过硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(100:1→40:1→30:1→15:1→10:1→5:1→1:1→0:1)洗脱,每 30 mL 接一流分,经 TLC 薄层色谱检识合并,第 6 个流分得到黄色针晶,用氯仿溶解,过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(氯仿-甲醇 1:1),得到化合物 **6** (726.8 mg)。在 30~40 流分合并得到白色沉淀,易溶于低极性溶剂,用甲醇反复冲洗,得到化合物 **7** (136.5 mg)。

AB12 (100 g) 流分过硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (90:1→85:1→75:1→60:1→40:1→20:1→10:1→5:1→3:1→1:1→0:1) 洗脱, 每 30 mL 接一流分, 经 TLC 薄层色谱检识合并, 第 3 个流分过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇 1:1), 每 5 mL 接一流分, 经 TLC 薄层色谱检识合并, 得到化合物 **8** (34.9 mg)。流分 14 以氯仿-甲醇 (1:1) 系统过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 得到化合物 **9** (1 059 mg)。

AB14 (30 g) 过硅胶柱色谱, 石油醚→石油醚-醋酸乙酯 100:1→60:1→50:1→40:1→30:1→20:1→10:1→8:1→5:1→3:1→1:1→醋酸乙酯梯度洗脱。每 200 mL 接一流分, 经 TLC 薄层色谱检识合并, 流分 11 过硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯洗脱, 每 10 mL 接一流分, 经 TLC 合并检识, 第 14 流分过 Sephadex LH-20 凝胶柱 (氯仿-甲醇 1:1), 得到化合物 **10** (1 021.8 mg)。

组分 AB20 (27 g) 过硅胶柱色谱, 石油醚→石油醚-醋酸乙酯 90:1→80:1→60:1→50:1→40:1→30:1→20:1→10:1→5:1→3:1→2:1→1:1→醋酸乙酯梯度洗脱, 每 50 mL 接一流分, 经 TLC 薄层色谱检识合并, 第 32、66 流分分别取 0.1 g, 分别过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇 1:1), 每 5 mL 接一流分, 得到化合物 **11** (31.4 mg)、**12** (4.4 mg)。AB20-66-40 流分取 2 g 溶于氯仿, 过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (氯仿-甲醇 1:1), 每 5 mL 接一流分, 得到化合物 **13** (30.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色结晶 (甲醇), $C_{18}H_{16}O_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.65 (1H, s, 5-OH), 8.07 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, s, H-8), 6.35 (1H, s, H-8), 3.91~3.84 (9H, m, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 122.7 (C-1'), 155.9 (C-2), 130.1 (C-2', 6'), 114.0 (C-3', 5'), 161.9 (C-4'), 138.8 (C-3), 178.7 (C-4), 161.9 (C-5), 97.7 (C-6), 165.3 (C-7), 92.1 (C-8), 156.6 (C-9), 105.9 (C-10), 60.0 (3-OMe), 55.7 (7-OMe), 55.3 (4'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **1** 为 5-羟基-3,7,4'-甲氧基黄酮。

化合物 **2**: 黄色结晶 (甲醇), $C_{19}H_{22}O_7$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.63 (1H, s, H-1), 7.73 (1H, d,

$J = 8.5$ Hz, H-6'), 7.68 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 6.44 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 6.35 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 3.96 (12H, d, $J = 5.7$ Hz, H-3, 7, 3', 4'); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 178.9 (C-4), 165.6 (C-7), 162.2 (C-8a), 156.9 (C-5), 157.0 (C-2), 151.5 (C-4'), 148.9 (C-3'), 139.1 (C-3), 123.1 (C-1'), 122.3 (C-6'), 111.4 (C-2'), 111.0 (C-5'), 106.2 (C-4a), 98.0 (C-6), 92.4 (C-8), 56.0 (-OCH₃), 56.1 (-OCH₃), 56.2 (-OCH₃), 60.3 (-OCH₃), 以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为 3,7,3',4'-甲氧基槲皮素。

化合物 **3**: 白色粉末, $C_{30}H_{50}O_2$, ESI-MS m/z : 443 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.13 (1H, s, H-12), 3.53 (1H, t, $J = 11.0$ Hz, H-28), 3.25 (1H, dd, $J = 11.3, 5.0$ Hz, H-3), 1.09 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-29), 0.86 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-30), 0.78 (3H, s, H-23); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 16.0 (C-24), 16.0 (C-25), 16.1 (C-30), 17.7 (C-26), 18.7 (C-6), 21.7 (C-29), 23.7 (C-11), 23.7 (C-27), 23.8 (C-16), 26.4 (C-15), 27.6 (C-2), 28.5 (C-23), 31.0 (C-21), 33.2 (C-7), 35.6 (C-19), 37.3 (C-10), 38.4 (C-17), 39.2 (C-1), 39.7 (C-20), 39.8 (C-19), 40.2 (C-8), 42.4 (C-14), 48.0 (C-9), 54.4 (C-18), 55.5 (C-5), 70.3 (C-28), 79.4 (C-3), 125.4 (C-12), 139.1 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为乌发醇。

化合物 **4**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 285 $[M-H]^-$, $C_{15}H_{10}O_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 7.34 (2H, d, $J = 7.7$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.50 (1H, s, H-3), 6.40 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, s, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 95.0 (C-8), 100.1 (C-6), 103.8 (C-9), 105.3 (C-10), 114.1 (C-2'), 116.8 (C-5'), 120.3 (C-1'), 123.7 (C-6'), 147.0 (C-3'), 151.0 (C-4'), 159.4 (C-9), 163.2 (C-5), 166.0 (C-2), 166.4 (C-7), 183.9 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为木犀草素。

化合物 **5**: 黄色结晶 (二氯甲烷), $C_{18}H_{16}O_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, Pyridine- d_5) δ : 13.71 (1H, s, H-1), 7.92 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 4.13 (6H, s, 3,7-OMe), 1.39 (3H, s, H-4'); ^{13}C -NMR (125 MHz, Pyridine- d_5) δ : 157.2 (C-2), 139.2 (C-3), 179.6 (C-4), 163.0 (C-5), 98.9

(C-6), 166.4 (C-7), 90.0 (C-8), 157.7 (C-9), 106.9 (C-10), 122.5 (C-1'), 131.4 (C-2'), 117.1 (C-3'), 162.5 (C-4'), 117.1 (C-5'), 131.5 (C-6'), 60.5 (OMe), 56.5 (OMe), 30.3 (-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为 5-羟基-3,7-二甲氧基-4-甲基黄酮。

化合物 **6**: 黄色粉末, C₁₇H₁₄O₇。¹H-NMR (500 MHz, Methanol-*d*₄) δ : 7.65 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 7.56 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.58 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.34 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 3.89 (3H, s, 7-OMe), 3.80 (3H, s, 3-OMe); ¹³C-NMR (125 MHz, Methanol-*d*₄) δ : 149.5 (C-2, 4'), 179.6 (C-4), 139.0 (C-3), 157.8 (C-5), 98.4 (C-6), 165.4 (C-7), 92.6 (C-8), 162.2 (C-9), 106.2 (C-10), 122.2 (C-1'), 116.0 (C-2'), 145.9 (C-3'), 115.9 (C-5'), 121.8 (C-6'), 60.0 (3-OCH₃), 55.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为 3,7-二甲氧基槲皮素。

化合物 **7**: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 599 [M+Na]⁺, C₃₅H₆₀O₆。¹H-NMR (500 MHz, Pyridine-*d*₅) δ : 5.38 (1H, s, H-6), 4.31 (1H, t, *J* = 8.3 Hz, H-1), 1.02 (3H, d, *J* = 5.7 Hz, H-21), 0.96 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, s, H-26), 0.90 (3H, s, H-29), 0.69 (3H, s, H-27); ¹H-NMR (125 MHz, Pyridine-*d*₅) δ : 37.6 (C-1), 29.6 (C-2), 78.3 (C-3), 39.5 (C-4), 141.1 (C-5), 122.1 (C-6), 32.2 (C-7), 30.4 (C-8), 50.5 (C-9), 37.1 (C-10), 21.4 (C-11), 28.7 (C-12), 42.6 (C-13), 57.0 (C-14), 24.7 (C-15), 40.1 (C-16), 56.4 (C-17), 12.3 (C-18), 19.6 (C-19), 36.5 (C-20), 19.2 (C-21), 34.4 (C-22), 26.6 (C-23), 46.2 (C-24), 29.6 (C-25), 19.4 (C-26), 20.1 (C-27), 23.5 (C-28), 12.1 (C-29), 102.7 (3-Glc C-1'), 75.5 (3-Glc C-2'), 78.8 (3-Glc C-3'), 71.9 (3-Glc C-4'), 78.6 (3-Glc C-5'), 63.0 (3-Glc C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[14-15], 故鉴定化合物 **7** 为胡萝卜苷。

化合物 **8**: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, Methanol-*d*₄) δ : 5.43~5.39 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 2.35 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-2), 1.68 (2H, t, *J* = 7.3 Hz, H-3), 1.40~1.34 (20H, m, H-4~8, 11, 14~17), 0.96 (3H, t, *J* = 6.9 Hz, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, Methanol-*d*₄) δ : 177.7 (C-1), 35.0 (C-2), 32.7 (C-3), 30.2 (C-4, 5), 30.3 (C-6), 30.5 (C-7), 28.2 (C-8, 14), 129.0 (C-9), 130.9 (C-10, 12), 26.5 (C-11), 129.1

(C-13), 30.7 (C-15), 26.1 (C-16), 23.6 (C-17), 14.4 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为 linoleic acid。

化合物 **9**: 白色粉末, C₂₀H₃₀O₂。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.81 (1H, dd, *J* = 17.6, 10.7 Hz, H-15), 5.39 (1H, s, H-7), 4.91 (1H, dd, *J* = 17.1, 1.3 Hz, H-16a, 16b), 1.25 (3H, s, H-17), 1.05 (3H, t, *J* = 13.2 Hz, H-19), 0.85 (3H, s, H-20); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 39.7 (C-1), 19.5 (C-2), 37.9 (C-3), 43.7 (C-4), 51.6 (C-5), 24.2 (C-6), 121.4 (C-7), 134.6 (C-8), 51.2 (C-9), 35.8 (C-10), 20.9 (C-11), 36.2 (C-12), 36.8 (C-13), 46.1 (C-14), 150.3 (C-15), 109.1 (C-16), 21.3 (C-17), 29.0 (C-18), 184.4 (C-19), 14.2 (C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为异海松酸。

化合物 **10**: 白色粉末, C₃₁H₅₁O。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.36~5.21 (1H, m, H-12), 3.22 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3), 2.81 (1H, s, H-18), 2.21 (1H, q, *J* = 12.7 Hz, H-5), 2.00 (1H, d, *J* = 14.9 Hz, H-9); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.6 (C-1), 27.0 (C-2), 79.2 (C-3), 38.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.5 (C-6), 32.8 (C-7), 39.4 (C-8), 47.8 (C-9), 37.2 (C-10), 23.6 (C-11), 122.8 (C-12), 143.8 (C-13), 41.8 (C-14), 27.8 (C-15), 23.1 (C-16), 46.6 (C-17), 41.2 (C-18), 46.1 (C-19), 30.8 (C-20), 34.0 (C-21), 32.6 (C-22), 28.3 (C-23), 14.3 (C-24), 15.5 (C-25), 17.2 (C-26), 26.1 (C-27), 29.9 (C-28), 23.0 (C-29), 33.2 (C-30), 23.7 (C-31)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为 2-[(4aR,6aR,6aS,6bR,10S,12aR,14bS)-10-hydroxy-2,2,6a,6b,9,9,12a-heptamethyl-1,3,4,5,6,6a,7,8,8a,10,11,12,13,14b-tetradecahydropicen-4a-yl]。

化合物 **11**: 白色粉末, C₂₉H₄₈O。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.34 (1H, s, H-6), 3.52 (1H, td, *J* = 11.1, 5.6 Hz, H-3), 1.00 (3H, s, H-21), 0.92 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-26), 0.85~0.80 (6H, m, H-26, 29), 0.67 (3H, d, *J* = 9.2 Hz, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 12.0 (C-24), 12.1 (C-29), 19.2 (C-28), 19.5 (C-27), 20.0 (C-26), 21.2 (C-11), 23.2 (C-19), 24.4 (C-15), 26.2 (C-23), 28.4 (C-16), 29.3 (C-25), 32.0 (C-7), 32.1 (C-8), 34.1 (C-2), 36.6 (C-10), 37.4 (C-1), 39.8 (C-12), 39.9 (C-18), 42.4 (C-13), 42.5 (C-4), 46.0 (C-22), 50.3 (C-9), 56.2 (C-17), 56.9 (C-14), 71.9

(C-3), 121.9 (C-6), 129.4 (C-21), 138.5 (C-20), 140.9 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为豆甾醇。

化合物 **12**: 白色粉末, $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 5.20 (1H, s, H-12), 3.13 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-3), 2.18 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, H-18), 1.10 (3H, s, 23- CH_3), 0.95 (3H, s, 29- CH_3), 0.95 (3H, s, 27- CH_3), 0.94 (3H, s, H-26), 0.86 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-30), 0.82 (3H, s, H-29), 0.75 (3H, s, H-25); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 15.5 (C-25), 15.9 (C-24), 17.1 (C-26), 17.3 (C-29), 19.0 (C-6), 21.1 (C-30), 23.6 (C-11), 23.9 (C-27), 24.8 (C-16), 27.4 (C-2), 28.3 (C-23), 28.7 (C-15), 31.3 (C-21), 33.8 (C-7), 37.6 (C-10), 37.5 (C-22), 39.3 (C-4), 39.3 (C-1), 39.5 (C-20), 39.9 (C-19), 40.3 (C-8), 42.7 (C-14), 48.0 (C-9), 48.2 (C-17), 53.9 (C-18), 56.2 (C-5), 79.2 (C-3), 126.4 (C-12), 139.1 (C-13), 181.1 (C-28)。以上数据与文献报道基本一致^[11,20], 故鉴定化合物 **12** 为熊果酸。

化合物 **13**: 白色粉末。 1H -NMR (500 MHz, Methanol- d_4) δ : 5.34 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, H-6), 3.51 (1H, td, $J = 11.1, 4.8$ Hz, H-3), 1.00 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.84 (3H, d, $J = 2.0$ Hz, H-29), 0.82 (3H, d, $J = 3.7$ Hz, H-26), 0.80 (3H, s, H-27), 0.68 (3H, d, $J = 9.1$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, Methanol- d_4) δ : 37.7 (C-1), 32.0 (C-2, 7), 72.2 (C-3), 42.7 (C-4), 141.2 (C-5), 122.1 (C-6), 32.3 (C-8), 50.5 (C-9), 36.9 (C-10), 20.2 (C-11), 40.2 (C-12), 42.7 (C-13), 57.3 (C-14), 24.9 (C-15), 28.6 (C-16), 56.5 (C-17), 12.4 (C-18), 19.8 (C-19), 36.5 (C-20), 19.2 (C-21), 34.3 (C-22), 26.5 (C-23), 46.2 (C-24), 29.3 (C-25), 19.4 (C-26), 21.5 (C-27), 23.5 (C-28), 12.6 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **13** 为 β -谷甾醇。

4 讨论

大叶紫珠具有较广泛临床药用价值, 但其主要化学成分及药理活性的相关基础研究尚显薄弱。本研究通过大叶紫珠二氯甲烷部位提取物进行化学成分研究, 分离鉴定得到了 13 个化学成分, 主要为黄酮类、萜类、酸类、甾体类成分。其中化合物 **1**、**3**~**6**、**8**~**12** 为首次从该植物分离得到。该研究进一步丰富大叶紫珠的化学成分, 可为阐明大叶紫珠的药效物质基础、作用机制及开展相关中成药质量标准

提升奠定基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 20.
- [2] 余行, 徐诗强, 马冬晴, 等. 大叶紫珠总黄酮的提取工艺优选及其抗炎、镇痛及止血作用考察 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(12): 8-11.
- [3] 唐·陈藏器著. 尚志钧辑校. 本草拾遗 [M]. 皖南医学院科研处, 1983: 10.
- [4] 许慧, 牛莉鑫, 姜洁, 等. 大叶紫珠化学成分研究 [J]. 中国医药工业杂志 2017, 48(9): 1313-1317.
- [5] 孟令杰, 刘百联, 张英, 等. 大叶紫珠中得到的一个新苯丙素类衍生物 [J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(10): 1697-1699.
- [6] 许慧. 广东紫珠苯乙醇苷提取富集工艺及大叶紫珠化学成分研究 [D]. 上海: 中国医药工业研究总院, 2016.
- [7] 潘萍. 大叶紫珠的资源与质量评价研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2006.
- [8] Cifuentes F, Palacios J, Bórquez J, et al. Fast isolation of flavonoids from the endemic species *Nolana ramosissima* I. M. Johnst and its endothelium-independent relaxation effect in rat aorta [J]. *Molecules*, 2020, 25(3): 520.
- [9] Karimova E R, Baltina L A, Spirikhin L V, et al. Synthesis and antioxidant activity of quercetin ethers [J]. *Chem Nat Compd*, 2015, 51(5): 851-855.
- [10] 杜世云. 罗布麻化学成分及抗炎活性研究 [D]. 深圳: 深圳大学, 2020.
- [11] Júnior G, de M Sousa C, Cavaleiro A, et al. Phenolic derivatives from fruits of *Dipteryx lacunifera* Ducke and evaluation of their antiradical activities [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(11): 2159-2167.
- [12] Marie D, Gurib-Fakim A, Gray A, et al. Constituents of *Psiadia terebinthina* A.J. Scott, an endemic Asteraceae from Mauritius [J]. *Nat Prod Res*, 2006, 20(13): 1169-1175.
- [13] Pabuprapap W, Wassanapit Y, Khetkam P, et al. Quercetin analogs with high fetal hemoglobin-inducing activity [J]. *Med Chem Res*, 2019, 28(10): 1755-1765.
- [14] 陈英杰, 徐绥绪, 马启凤, 等. 人参叶微量新成分的研究 [J]. 药学报, 1987, 22(9): 685-689.
- [15] 张颖, 巫凯, 李嘉. 光茎栓果菊的化学成分研究 [J]. 中药材, 2021, 44(3): 597-599.
- [16] 刘华, 靳永亮, 张纪越, 等. 毛梗豨薟乙酸乙酯部位化学成分及生物活性研究 [J]. 广西植物, 2020, 40(12):

- 1699-1705.
- [17] 赵明, 陈丽杰, 裴世春, 等. 细叶杜香化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2014, 45(11): 1532-1535.
- [18] 靳阳, 李英华, 回业乾, 等. 沙蓬降糖总黄酮有效部位的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2015, 32(7): 519-522.
- [19] 杨刚, 崔小燕, 张佳雄, 等. 东紫苏化学成分及其抗炎活性研究 [J]. 中草药, 2023, 54(12): 3777-3784.
- [20] 肖旭坤, 王翰华, 阮洪生. 枇杷叶化学成分和药理活性研究进展 [J]. 中医药导报, 2019, 25(21): 60-66.
- [21] Ku C T, Chen S C, Wang J P, *et al.* Studies on anti-inflammatory constituents of *Leucas mollissima* Wall. var. *chinensis* Benth [J]. *Chin Pharmaceut J*, 2000, 52(5): 261-273.

[责任编辑 王文倩]

• 公益广告 •

