

• 化学成分 •

石香薷化学成分研究

马俊杰¹, 高瑞希^{1*}, 王 强¹, 廖矛川¹, 杨光忠^{1,2}, 李 竣^{1,3*}

1. 中南民族大学药学院, 湖北 武汉 430074

2. 中南民族大学药学院 天然产物化学研究室, 湖北 武汉 430074

3. 中南民族大学 传统医药资源评价与利用国际科技合作基地, 湖北 武汉 430074

摘要: 目的 研究石香薷 *Mosla chinensis* 全草的化学成分。方法 经正、反相硅胶柱色谱、高效液相色谱制备分离, 并通过 HR-MS、NMR、ECD 等谱学数据鉴定化合物结构。结果 从石香薷超临界二氧化碳流体浸膏的 95%乙醇提取物的乙腈萃取部位分离得到 6 个化合物, 鉴定出 1 个半日花烷 (labdane) 二萜, 1 个 γ -丁内酰胺取代的百里香酚衍生物, 1 个异香豆素, 1 个黄酮, 1 个木脂素, 1 个脂肪酸, 分别为 6*S*,7*R*,16-三羟基-半日花-8(17),12(*E*),14-三烯 (1)、5-(4-羟基-5-异丙基-2-甲基苯基)-吡咯烷-2-酮 (2)、(8*S*)-8,9-二氢-8-(1-羟基-1-甲基乙基)-6-甲氧基-2*H*-呋喃并[2,3-*h*]-5-苯并- γ -吡喃酮 (3)、黄芩素-7-甲醚 (4)、 α -(9*Z*,12*Z*,15*Z*)-十八碳三烯酸甘油酯 (5)、丁香树脂酚 (6)。结论 化合物 1~3 为新化合物, 分别命名为香薷萜 A (moslachinterpene A)、香薷内酰胺 A (moslachinlactam A) 以及异香薷素 A (isomoslachinin A); 化合物 5 首次从本属植物中分离得到。

关键词: 石香薷; 半日花烷二萜; γ -丁内酰胺; 异香豆素; 香薷萜 A; 香薷内酰胺 A; 异香薷素 A

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)11-3785-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.11.001

Chemical constituents from *Mosla chinensis*MA Junjie¹, GAO Ruixi^{1,2}, WANG Qiang¹, LIAO Maochuan¹, YANG Guangzhong^{1,2}, LI Jun^{1,3}

1. School of Pharmacy, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

2. Laboratory for Natural Product Chemistry, School of Pharmacy, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

3. Science and Technology Cooperation Base for Evaluation and Utilization of Traditional Medical Resources, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the whole plants of *Mosla chinensis*. **Methods** Compounds were isolated and purified by normal and reversed column chromatography and high performance liquid chromatography. Their structures were identified on the basis of spectral data including MS, NMR and ECD. **Results** A total of six compounds including labdane diterpene, γ -butyrolactam and isocoumarin derivatives, were isolated from the acetonitrile extract of supercritical carbon dioxide extractum of *M. chinensis*. They were identified as 6*S*,7*R*,16-trihydroxy-labdane-8(17),12(*E*),14-triene (1), 5-(4-hydroxy-5-isopropyl-2-methylphenyl)-pyrrolidin-2-one (2), (8*S*)-8,9-dihydro-8-(1-hydroxy-1-methylethyl)-6-methoxy-2*H*-furo[2,3-*h*]-5-benzopyran-1-one (3), negletein (4), α -(9*Z*,12*Z*,15*Z*)-octadecatrienoic acid monoglyceride (5), and syringaresinol (6). **Conclusion** Compounds 1—3 are new compounds, named moslachinterpene A, moslachinlactam A, and isomoslachinin A. Compound 5 is isolated from the *Mosla* genus for the first time.

Key words: *Mosla chinensis* Maxim.; labdane diterpene; γ -butyrolactam; isocoumarin; moslachinterpene A; moslachinlactam A; isomoslachinin A

收稿日期: 2025-04-09

基金项目: 湖北省重点研发计划项目 (2024BCA002); 中南民族大学中央高校基本科研业务费专项资金 (CZQ24023); 国家计划生育委员会计划生育科研项目 (9906)

作者简介: 马俊杰, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: 2024110514@mail.scucc.edu.cn

*通信作者: 李 竣, 教授, 研究方向为天然药物化学及质量标准研究。E-mail: lijun-pharm@hotmail.com

高瑞希, 讲师, 研究方向为天然药物活性成分分离及鉴定方法研究。E-mail: dr.xgao@gmail.com

石香薷 *Mosla chinensis* Maxim. 又名土黄连、辣辣草、野香薷等, 是唇形科石荠苎属一年生草本植物, 首载于《名医别录》^[1]。《中国药典》2020年版一部收录石香薷及其栽培种江香薷 *Mosla chinensis* 'Jiangxiangru' 的干燥地上部分为中药“香薷”, 用于治疗暑湿感冒、恶寒发热、头痛无汗、腹痛吐泻、水肿、小便不利等^[2-4]。石香薷分布于山东及长江以南大部分地区, 海拔至 1 400 m 的山坡上, 且多数省份均有栽培^[5]。石香薷味辛, 性微温, 归肺、胃经, 具有发汗解表、化湿和中的功效, 已报道的化学成分包括挥发油、黄酮类、苷类、香豆素类、二酮哌嗪类等, 具有抗菌、抗氧化、解热镇痛、提高免疫以及抗病毒活性, 且石香薷与江香薷药理作用相近^[3,6]。

为了明确石香薷药效物质基础, 本实验将石香薷超临界二氧化碳提取后、95%乙醇提取物的乙腈萃取部位进行化学成分进行研究, 通过谱学技术及理化性质鉴定了 6 个化合物, 包括 1 个半日花烷 (labdane) 二萜、1 个 γ -丁内酰胺取代的百里香酚衍生物、1 个异香豆素、1 个黄酮、1 个木脂素, 1 个脂肪酸, 分别为 6*S*,7*R*,16-三羟基-半日花-8(17),12(*E*),14-三烯 [6*S*,7*R*,16-trihydroxy-labda-8(17),12(*E*),14-triene, **1**]、5-(4-羟基-5-异丙基-2-甲基苯基)-吡咯烷-2-酮 [5-(4-hydroxy-5-isopropyl-2-methylphenyl)-pyrrolidin-2-one, **2**]、(8*S*)-8,9-二氢-8-(1-羟基-1-甲基乙基)-6-甲氧基-2*H*-呋喃并[2,3-*h*]-5-苯并- γ -吡喃酮 [(8*S*)-8,9-dihydro-8-(1-hydroxy-1-methylethyl)-6-methoxy-2*H*-furo[2,3-*h*]-5-benzopyran-1-one, **3**]、黄芩素-7-甲醚 (negletein, **4**)、 α -(9'*Z*,12'*Z*,15'*Z*)-十八碳三烯酸甘油酯 [α -(9'*Z*,12'*Z*,15'*Z*)-octadecatrienoic acid monoglyceride, **5**]、丁香树脂酚 (syringaresinol, **6**)。其中化合物 **1**~**3** 为新化合物, 分别命名为香薷萜 A (moslachinterpene A)、香薷内酰胺 A (moslachinlactam A) 以及异香薷素 A (isomoslachinin A); 化合物 **5** 首次从本属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Autopol V 旋光仪 (鲁道夫公司, 美国); 圆二色谱仪 (应用光物理公司, 英国); Bruker DRX-500 MHz 核磁共振波谱仪 (Bruker 公司, 德国); 安捷伦 G6230 TOF 质谱仪 (安捷伦公司, 美国); PerkinElmer Lambda 950 紫外光谱仪 (PerkinElmer 公司, 美国); Waters-1525 型高效液相色谱仪 (2996-

PDA 检测器, Waters 公司, 美国); Daisogel 反相填料 (50 μ m)、Daisogel C₁₈ 色谱柱 (250 mm \times 10 mm, 250 mm \times 20 mm, 10 μ m, Daisogel 公司, 日本); FLASH-A 型中压色谱输液系统 (苏州汇通色谱分离纯化有限公司); AUW 120D 型十万分之一天平 (岛津公司, 日本); 正相硅胶 (200~300、300~400 目)、薄层色谱板, 青岛海洋化工厂; ZF-I 型三用紫外分析仪 (上海宝山顾村电光仪器厂); 其他试剂皆为分析纯 (国药试剂有限公司, 上海), 高效液相流动相乙腈为色谱纯 (Sigma 公司, 美国)。

石香薷超临界二氧化碳提取物源自中试样品, 由广州合诚三先生物科技有限公司生产。石香薷药材购自武汉团骏兴中药材种植有限公司, 由中南民族大学药学院刘新桥教授鉴定为唇形科植物石香薷 *M. chinensis* Maxim. 的地上部分, 标本 (20230905) 保存于中南民族大学天然产物化学研究室。

2 提取与分离

取超临界流体二氧化碳提取的石香薷浸膏 1 500 g, 用 95%乙醇回流提取, 提取物浓缩至 1 L 后加入 1 L 乙腈, 利用乙腈与石油醚不完全互溶的性质, 以体积比 1:2 用 4 L 石油醚与乙腈萃取分层, 将油脂类成分萃取到石油醚部位, 经浓缩得到下层乙腈层 354 g。取乙腈浸膏 54 g 经正相柱色谱洗脱 (二氯甲烷-甲醇 9:1、8:2、7:3、6:4) 得到 4 个组分 Fr. 1~4。将 Fr. 4 浸膏 (10 g) 用正相柱色谱洗脱 (二氯甲烷-甲醇 8:2) 得到 6 个组分 M1~M6, 将 M2 组分 (650 mg) 经反相硅胶柱色谱, 以甲醇-水 (30:70、60:40、100:0) 洗脱、TLC 检测合并相同组份, 高效液相色谱制备, 乙腈-水 (6:94) 分离纯化得到化合物 **4** (30.87 mg, $t_R=10$ min); 将 M3 组分 (1 130 mg) 经反相硅胶柱色谱, 以甲醇-水 (30:70、60:40、100:0) 洗脱、TLC 检测合并相同组分, 经高效液相色谱制备, 乙腈-水 (75:25) 分离纯化得到化合物 **5** (18.86 mg, $t_R=15$ min); 乙腈-水 (25:75) 分离纯化得到化合物 **3** (2.70 mg, $t_R=17$ min)、**2** (1.80 mg, $t_R=23$ min)、**6** (2.58 mg, $t_R=26$ min); 将 M5 组分 (3 300 mg) 经反相硅胶柱色谱, 以甲醇-水 (30:70、65:35、100:0, 体积比) 洗脱、TLC 检测合并相同组分, 经高效液相色谱制备, 乙腈-水 (45:55) 分离纯化得到化合物 **1** (3.97 mg, $t_R=14$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物, $[\alpha]_D^{25}+35.2^\circ$ (c CH₃OH,

0.15), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 230 (3.95), HR-ESI-MS 显示 m/z 为 319.228 9 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (计算值 319.233 0), 推测分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$ 。如表 1 所示, $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) 显示有 3 个甲基信号 δ_{H} 0.77 (3H, s), 1.02 (3H, s), 1.19 (3H, s), 2 个次甲基信号 δ_{H} 1.25 (1H, d, $J=11.0$ Hz), 1.83 (1H, d, $J=10.0$ Hz), 1 个连氧亚甲基信号 δ_{H} 4.16 (2H, d, $J=13.0$ Hz), 2 个烯氢信号 δ_{H} 5.58 (1H, t, $J=6.5$ Hz), 6.70 (1H, dd, $J=18.0, 11.5$ Hz), 2 组端基烯氢信号 δ_{H} 5.30 (1H, brs), 4.68 (1H, d, $J=1.5$ Hz), 5.33 (1H, d, $J=18.0$ Hz), 5.16 (1H, brd, $J=11.0$ Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) 显示 20 个碳信号, 包括归属于半日花烷骨架的 14 个信号 δ_{C} 16.8、20.4、22.8、35.1、37.3、40.4、40.7、45.2、56.3、58.5、77.4、80.3、106.8、148.9, 以及开环的 6 个侧链信号 δ_{C} 23.4、64.5、114.6、132.7、132.8、136.7, 且与已知化合物 2,3,19-trihydroxy-labda-8(17),12(E),14-triene 1 的波谱数据接近^[7]。区别在于, 化合物 1 的 2 个羟基位于 B 环的 C-6、7 位, 另一个羟基位于 C-16 位, 可由 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY (δ_{H} 3.47

56.3, 148.9、 δ_{H} 4.16, 6.70 与 δ_{C} 64.5, 132.8, 136.8 相关, 图 1) 验证。化合物 1 部分位置的相对构型 (如 5 α -H, 6 β -OH, 7 β -OH, 9 α -H) 由氢谱偶合常数、 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 及 ROESY 数据确定。氢谱中 δ_{H} 1.83 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-9) 氢原子大的偶合常数表明 H-9 与 H-11 在分子的两侧; $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 结合 HSQC 数据显示, δ_{H} 1.25 与 3.47 (H-5 与 H-6), δ_{H} 3.47 与 3.73 (H-6 与 H-7), δ_{H} 1.83 与 2.30、2.49 (H-9 与 H-11) 存在相关, 表明上述氢对应的碳原子直接相连。ROESY 图谱显示 (图 1), δ_{H} 3.73 (H-7) 与 δ_{H} 1.25 (H-5)、 δ_{H} 3.47 (H-6) 以及 δ_{H} 1.83 (H-9) 相关, 表明 4 个氢原子 (H-5、H-6、H-7、H-9) 在化合物结构的同侧, OH-6、OH-7 与 H-5、H-9 在化合物结构的异侧。化合物 1 的绝对构型通过比较其 CD、ECD 图谱进行验证 (图 2)。故化合物 1 的结构确定为 6S,7R,16-三羟基-半日花-8(17),12(E),14-三烯结合所有波谱数据, 并通过 SciFinder 数据库检索, 发现化合物 1 为 1 个新化合物, 命名为香薷萜 A (moslachinterpene A)。

化合物 2: 黄色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +6.0^\circ$ (c CH_3OH ,

表 1 化合物 1 的核磁数据 (500/125 MHz, CD_3OD)
Table 1 NMR data of compound 1 (500/125 MHz, CD_3OD)

| 碳位 | δ_{H} | δ_{C} |
|----|---|---------------------|
| 1 | 1.39 (1H, brd, $J=13.5$ Hz), 1.28 (1H, m) | 45.2 |
| 2 | 1.61 (1H, m), 1.51 (1H, m) | 20.4 |
| 3 | 1.75 (1H, brd, $J=12.0$ Hz), 1.12 (1H, m) | 40.4 |
| 4 | | 35.1 |
| 5 | 1.25 (1H, d, $J=11.0$ Hz) | 58.5 |
| 6 | 3.47 (1H, dd, $J=11.0, 9.0$ Hz) | 77.4 |
| 7 | 3.73 (1H, brd, $J=9.0$ Hz) | 80.3 |
| 8 | | 148.9 |
| 9 | 1.83 (1H, d, $J=10.0$ Hz) | 56.3 |
| 10 | | 40.7 |
| 11 | 2.49 (1H, m), 2.30 (1H, m) | 23.4 |
| 12 | 5.58 (1H, t, $J=6.5$ Hz) | 132.7 |
| 13 | | 136.7 |
| 14 | 6.70 (1H, dd, $J=18.0, 11.5$ Hz) | 132.8 |
| 15 | 5.33 (1H, d, $J=18.0$ Hz), 5.16 (1H, brd, $J=11.0$ Hz) | 114.6 |
| 16 | 4.16 (2H, d, $J=13.0$ Hz) | 64.5 |
| 17 | 5.30 (1H, brs), 4.68 (1H, d, $J=1.5$ Hz) | 106.8 |
| 18 | 1.02 (3H, s) | 22.8 |
| 19 | 1.19 (3H, s) | 37.3 |
| 20 | 0.77 (3H, s) | 16.8 |

与 δ_{H} 1.25, 3.73 相关) 及 HMBC (δ_{H} 3.47, 5.31 与 δ_{C}

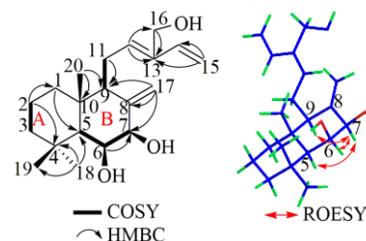


图 1 化合物 1 的 COSY、HMBC、ROESY 相关
Fig. 1 COSY, HMBC and ROESY correlations of compound 1

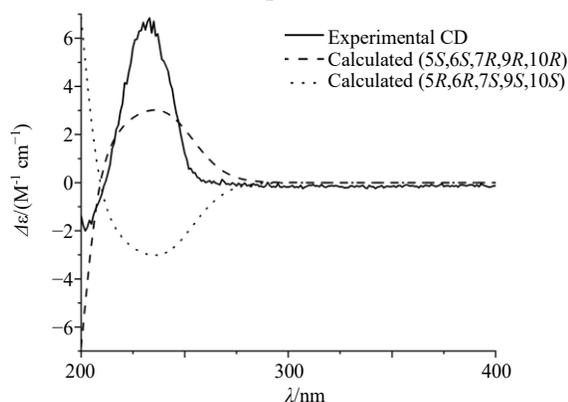


图 2 化合物 1 的 ECD 结果

Fig. 2 Experimental and calculated ECD results of compound 1

0.1), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 210 (3.88), HR-ESI-MS 显示

m/z 为 234.148 8 $[M+H]^+$ (计算值 234.145 3), 推测分子式为 $C_{14}H_{19}O_2N$ 。如表 2 所示, ^1H-NMR (500 MHz, CD_3OD) 显示有 2 个芳氢信号 δ_H 6.58 (1H, s), 7.05 (1H, s), 1 个甲基信号 δ_H 2.25 (3H, s), 1 组叔丁基信号 δ_H 3.24 (1H, m), 1.20 (3H, d, $J = 7.0$ Hz), 1.21 (3H, d, $J = 7.0$ Hz), 与取代的百里香酚 (又名麝香草酚、3-羟基对异丙基甲苯) 信号接近^[8]。另有 1 组环状 γ -丁内酰胺信号 δ_H 4.98 (1H, t, $J = 6.0$ Hz), 2.58, 1.83 (2H, m), 2.37 (2H, t, $J = 7.5$ Hz)。 $^{13}C-NMR$ (125 MHz, CD_3OD) 显示 14 个碳信号, 包括归属于百里香酚骨架 10 个信号, 其中 6 个为苯环碳信号 δ_C 118.3、123.4、132.5、133.9、134.1、154.8, 3 个为异丙基碳信号 δ_C 23.2、28.2、28.2, 剩余 1 个为甲基碳信号 δ_C 18.8。化合物 2 碳谱中还存在 1 组环状 γ -丁内酰胺的 4 个碳信号 δ_C 31.2, 31.5, 56.6, 181.5。HMBC 结果表明, 取代的 γ -丁内酰胺位于甲基的邻位、异丙基的间位, 表现在苯环 H-3 (δ_H 6.58) 与 C-11 (δ_C 18.8) 相关, H-6 (δ_H 7.05) 与 C-7 (δ_C 56.6)、C-12 (δ_C 28.2) 相关, γ -丁内酰胺的 H-7 (δ_H 4.98)、H-9 (δ_H 2.37) 与 C-10 (δ_C 154.8) 相关, 以及 H-7 (δ_H 4.98) 与 C-8 (δ_C 31.2) 相关 (图 3)。由于仅有 1 个手性碳, 且比旋光度、质量不理想, 仅确定了化合物 2 的平面结构为 5-(4-羟基-5-异丙基-2-甲基苯基)-吡咯烷-2-酮, 通过 SciFinder 数据库检索, 化合物 2 是 1 个 γ -丁内酰胺取代的百里香酚类新化合物, 命名为香薷内酰胺 A (moslachinlactam A)。

表 2 化合物 2 的核磁数据 (500/125 MHz, CD_3OD)

Table 2 NMR data of compound 2 (500/125 MHz, CD_3OD)

| 碳位 | δ_H | δ_C |
|----|----------------------------|------------|
| 1 | | 132.5 |
| 2 | | 134.1 |
| 3 | 6.58 (1H, s) | 118.3 |
| 4 | | 154.8 |
| 5 | | 133.9 |
| 6 | 7.05 (1H, s) | 123.4 |
| 7 | 4.98 (1H, t, $J = 6.0$ Hz) | 56.6 |
| 8 | 2.58 (1H, m), 1.83 (1H, m) | 31.2 |
| 9 | 2.37 (2H, t, $J = 7.5$ Hz) | 31.5 |
| 10 | | 181.5 |
| 11 | 2.25 (3H, s) | 18.8 |
| 12 | 3.24 (1H, m) | 28.2 |
| 13 | 1.20 (3H, d, $J = 7.0$ Hz) | 23.2 |
| 14 | 1.21 (3H, d, $J = 7.0$ Hz) | 23.2 |

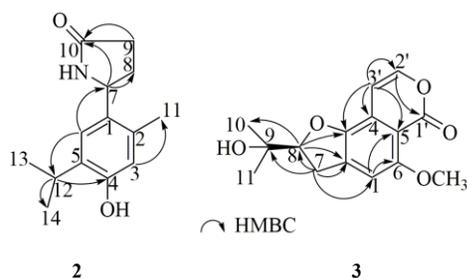


图 3 化合物 2 和 3 的 HMBC 相关

Fig. 3 HMBC correlations of compounds 2 and 3

化合物 3: 黄色油状物, $[\alpha]_D^{25} + 22.0^\circ$ (CH_3OH , 0.15), UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 230 (3.95), HR-ESI-MS 显示 m/z 为 277.107 1 $[M+H]^+$ (计算值 277.111 0), 推测分子式为 $C_{15}H_{17}O_5$ 。如表 3 所示, ^1H-NMR (500 MHz, CD_3OD) 显示有 1 个芳氢信号 δ_H 7.08 (1H, s), 1 个甲氧基信号 δ_H 3.90 (3H, s), 2 个烯氢信号 δ_H 6.65 (1H, d, $J = 5.5$ Hz), 7.33 (1H, d, $J = 5.5$ Hz), 1 组 2,3-二羟基取代的异戊基信号 δ_H 1.24 (3H, s), 1.30 (3H, s), 3.35 (2H, m), 4.73 (1H, t, $J = 8.5$ Hz)。 $^{13}C-NMR$ (125 MHz, CD_3OD) 显示 15 个碳信号, 包括甲氧基取代的色酮的 10 个信号 δ_C 57.1, 102.6, 109.3, 109.3, 121.9, 137.1, 146.2, 149.4, 157.9, 161.5, 以及 2,3-二羟基取代的异戊基侧链信号 δ_C 25.4, 25.5, 33.0, 72.5, 91.3。化合物 3 的 γ -吡喃酮判断在于其双键偶合常数为 5.5 Hz, 不同于呋喃双键的 2~4 Hz 以及波谱数据相近香豆类化合物 ptilostol [(8S)-8,9-dihydro-8-(1-hydroxy-1-methylethyl)-5-methoxy-2H-furo[2,3-h]-1-benzopyran-2-one] 的 8.0 Hz 以上^[9]。此外, HMBC 中发现 δ_H 6.65 (H-3') 与 δ_C 149.4 (C-3)、121.9 (C-4) 相关, δ_H 7.33 (H-2') 与 δ_C 161.5 (C-1') 相关 (图 3)。其他的 HMBC 相关包括 δ_H 4.73 (H-8) 与 δ_C 72.5 (C-9), 25.4 (C-10), 25.5 (C-11), δ_H 3.35 (H-7) 与 δ_C 109.3 (C-1), 137.1 (C-2), 149.4 (C-3), 以及 δ_H 7.08 (H-1) 与 δ_C 109.3 (C-5), 157.9 (C-6), 以确定 2,3-二羟基取代的异戊基以及甲氧基的位置。化合物 3 绝对构型通过比较其 CD、ECD 图谱进行验证 (图 4)。结合所有波谱数据, 并通过 SciFinder 数据库检索, 未发现相似度为 100% 的结构, 故化合物 3 的结构确定为 (8S)-8,9-二氢-8-(1-羟基-1-甲基乙基)-6-甲氧基-2H-呋喃并[2,3-h]-5-苯并- γ -吡喃酮, 为 1 个新化合物, 命名为异香薷素 A (isomoslachinin A)。

化合物 4: 黄色针晶 (氯仿-甲醇), ESI-MS m/z 285 $[M+H]^+$, 推测分子式为 $C_{16}H_{12}O_5$ 。 ^1H-NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.50 (1H, brs, 5-OH), 8.78 (1H,

表3 化合物3的核磁数据 (500/125 MHz, CD₃OD)
Table 3 NMR data of compound 3 (500/125 MHz, CD₃OD)

| 碳位 | δ_H | δ_C |
|------------------|----------------------------|------------|
| 1 | 7.08 (1H, s) | 109.3 |
| 2 | | 137.1 |
| 3 | | 149.4 |
| 4 | | 121.9 |
| 5 | | 109.3 |
| 6 | | 157.9 |
| 7 | 3.35 (2H, m) | 33.0 |
| 8 | 4.73 (1H, t, $J = 8.5$ Hz) | 91.3 |
| 9 | | 72.5 |
| 10 | 1.24 (3H, s) | 25.4 |
| 11 | 1.30 (3H, s) | 25.5 |
| 1' | | 161.5 |
| 2' | 7.33 (1H, d, $J = 5.5$ Hz) | 146.2 |
| 3' | 6.65 (1H, d, $J = 5.5$ Hz) | 102.6 |
| OCH ₃ | 3.90 (3H, s) | 57.1 |

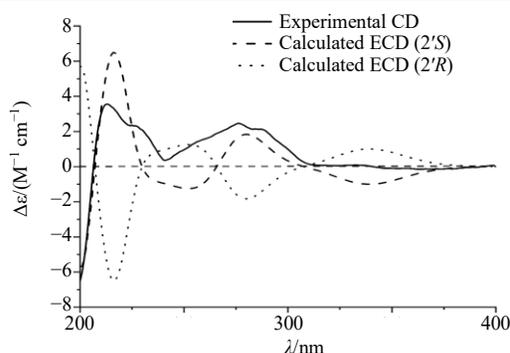


图4 化合物3的ECD结果
Fig. 4 Experimental and calculated ECD results of compound 3

brs, 6-OH), 8.08 (2H, brd, $J = 6.7$ Hz, H-2', 6'), 7.58 (3H, m, H-3'~5'), 6.97 (1H, s, H-3), 6.93 (1H, s, H-8), 3.92 (3H, brs, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 182.3 (C-4), 163.1 (C-3), 154.6 (C-7), 149.8 (C-5), 146.1 (C-9), 131.9 (C-4'), 130.9 (C-6), 130.1 (C-1'), 129.1 (C-3', 5'), 126.3 (C-2', 6'), 105.3 (C-10), 104.7 (C-3), 91.2 (C-8), 56.3 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物4为黄芩素-7-甲醚。

化合物5: 黄色油状物, ESI-MS m/z 352.0713 [M+Na]⁺, 推测分子式为 C₂₁H₃₆O₄。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.41~5.27 (6H, m, H-9', 10', 12', 13', 15', 16'), 4.16 (1H, dd, $J = 11.4, 4.4$ Hz, H-1), 4.06 (1H, dd, $J = 11.3, 6.3$ Hz, H-1), 3.82 (1H, q, $J = 5.0$ Hz, H-2), 3.56 (2H, dd, $J = 5.8, 1.8$ Hz, H-3), 2.80 (4H, t,

$J = 6.2$ Hz, H-11', 14'), 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'), 2.09 (4H, m, H-3', 8'), 1.36 (10H, m, H-4'~7', 17'), 0.98 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-18'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 175.4 (C-1'), 132.7 (C-16'), 131.0 (C-9), 129.2 (C-12'), 129.1 (C-15'), 128.8 (C-10'), 71.1 (C-2), 66.4 (C-1), 64.3 (C-3), 34.9 (C-2'), 30.6 (C-5'), 30.3 (C-7'), 30.2 (C-4', 6'), 28.1 (C-8'), 26.5 (C-11'), 26.4 (C-14'), 25.9 (C-3'), 21.4 (C-17'), 14.6 (C-18')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物5为 α -(9'Z,12'Z,15'Z)-十八碳三烯酸甘油酯。

化合物6: 无色胶状物, ESI-MS m/z 441 [M+Na]⁺, 推测分子式为 C₂₂H₂₆O₈。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.65 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6''), 4.71 (2H, d, $J = 4.7$ Hz, H-2, 6), 4.26 (2H, dd, $J = 9.0, 7.0$ Hz, H-4a, 8a), 3.87 (2H, dd, $J = 9.2, 3.8$ Hz, H-4b, 5b), 3.84 (12H, s, 3', 5', 3'', 5''-OCH₃), 3.14 (2H, m, H-1, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.3 (C-3', 5', 3'', 5''), 136.1 (C-4', 4''), 133.1 (C-1', 1''), 104.4 (C-2', 6', 2'', 6''), 87.6 (C-2, 6), 72.7 (C-4, 8), 56.7 (3', 5', 3'', 5''-OCH₃), 55.5 (C-1, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物6为丁香树脂酚。

4 讨论

挥发油是石香薷中代表性次生代谢产物, 也是其发挥抗菌、抗氧化、解热镇痛等活性的关键成分, 其中萜原性化合物百里香酚和香荆芥酚在石香薷挥发油中活性较强, 且被《中国药典》2020年版列为含量测定项^[2-3]。然而, 关于石香薷中新的化合物类型与含量的报道并不多, 药材化学成分多样性有待进一步研究。文献表明, 前处理方法的不同可能会对植物中化合物的种类造成影响^[13], 故本研究将提取物用非水溶解的方式进行萃取, 获得了半日花烷型二萜、 γ -丁内酰胺衍生物以及异香豆素类新化合物, 为明确石香薷的药效物质基础、发现更多新颖结构的化合物提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 梁·陶弘景撰. 尚志钧辑校. 尚元胜, 尚元藕, 黄自冲整理. 名医别录: 辑校本 [M]. 北京: 中国中医药出版社, 2013: 203.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 271.
- [3] 姚奕, 许浚, 黄广欣, 等. 香薷的研究进展及其质量标志物预测分析 [J]. 中草药, 2020, 51(10): 2661-2670.
- [4] 毛燕, 李祖光, 曹江林. 石香薷挥发油成分分析 [J].

- 浙江林学院学报, 2008, 25(2): 262-265.
- [5] 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: 289-290.
- [6] 龚慕辛. 青香薷与江香薷挥发油药理作用比较 [J]. 北京中医, 2000, 19(4): 46-49.
- [7] Liu X X, Shang L, Huang C, *et al.* Four new diterpenoids isolated from the *Euphorbia rapulum* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2016, 18(9): 823-830.
- [8] 刘刚, 刘俊峰, 刘焱文. 牛至化学成分研究 [J]. 中药材, 2003, 26(9): 642-643.
- [9] Ulubelen A, Mericli A H, Mericli F, *et al.* Two new coumarins from *Haplophyllum ptilostylum* [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(7): 1184-1186.
- [10] 胡浩武, 谢晓鸣, 张普照, 等. 江香薷黄酮类化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(2): 218-219.
- [11] 杨凡, 王利霞, 唐飞, 等. 美花圆叶筋骨草化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(8): 1386-1391.
- [12] Park H B, Lee K H, Kim K H, *et al.* Lignans from the roots of *Berberis amurensis* [J]. *Nat Prod Sci*, 2009, 15(1): 17-21.
- [13] 王西宁. 中药桂枝化学成分分析与制备技术研究 [D]. 大连: 大连工业大学, 2013.

[责任编辑 王文倩]