

淡黄香茶菜地下部位化学成分

李金强, 赵明早, 张宇, 张雪娇, 程霞, 姜北*
(大理学院药物研究所 药学与化学学院, 云南 大理 671000)

[摘要] 目的:研究淡黄香茶菜 *Isodon flavida* 地下部分的主要化学成分。方法:采用硅胶、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20, MCI 树脂等多种柱色谱技术进行分离纯化,运用理化性质和现代波谱技术鉴定结构。结果:从淡黄香茶菜地下部分的 70% 丙酮提取物的乙酸乙酯部位分离鉴定 11 个化合物,分别为角鲨烯(1),豆甾-4-烯-3-酮(2),豆甾-4-烯-3,6-二酮(3),8(17),13-*ent*-labdadien-15→16-lactone-19-oic acid(4),1-油酸单甘油酯(5),2 α -羟基-乌索酸(6),山楂酸(7),2 α ,3 α ,23-三羟基乌苏-12,20(30)-二烯-28-酸(8),豆甾醇(9),7 α -羟基谷甾醇(10), β -谷甾醇(11)。结论:除化合物 7 外均为首次从该植物中分离得到。本研究对于深入了解认识香茶菜属植物地下部分的化学品质具有一定的帮助。

[关键词] 淡黄香茶菜; 化学成分; 结构鉴定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)24-0106-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014240106

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20141106.1429.012.html>

[网络出版时间] 2014-11-06 14:29

Chemical Constituents from Underground Part of *Isodon flavida*

LI Jin-qiang, ZHAO Ming-zao, ZHANG Yu, ZHANG Xue-jiao, CHENG Xia, JIANG Bei*

(Institute of Materia Medica, College of Pharmacy and Chemistry, Dali University, Dali 671000, China)

[Abstract] **Objective:** To study the major chemical constituents from the underground part of *Isodon flavida*. **Method:** Compounds were isolated and purified from ethyl acetate fraction of 70% acetone extract of the underground part of *I. flavida* using silica gel, sephadex LH-20, and MCI column chromatographic techniques. Their structures were determined by comparison of physicochemical properties and analysis of spectroscopic data. **Result:** Eleven compounds were obtained and identified as squalene (1), stigmast-4-en-3-one (2), stigmast-4-ene-3, 6-dione (3), 8 (17), 13-*ent*-labdadien-15→16-lactone-19-oic acid (4), 1-monoolein (5), 2 α -hydroxyl ursolic acid (6), maslinic acid (7), 2 α , 3 α , 23-trihydroxyursa-12, 20 (30) - dien-28-oic acid (8), stigmasterol (9), 7 α -hydroxy-sitosterol (10), and β -sitosterol (11). **Conclusion:** All of these compounds except for 7 were isolated from the plant for the first time. This study will be helpful for the better understand of the chemical properties of the underground part of *Isodon* plants.

[Key words] *Isodon flavida*; chemical constituents; structural identification

唇形科香茶菜属植物多具抗菌消炎、昆虫生长抑制以及抗肿瘤等活性^[1],目前对香茶菜属植物的研究大多集中在植物茎叶,对地下部位的研究报道极少。据文献记载,一些香茶菜属植物的地下根茎

具有药用价值,如不育红、腺花香茶菜、刚毛香茶菜等^[2]。淡黄香茶菜为多年生草本,根茎纤细横走或呈疙瘩状增大,分布于云南中部至西部,贵州西北部;生于海拔 1 500~2 600 m 杂木林下或林缘潮湿

[收稿日期] 20140305(028)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81060259);云南省百名海外高层次人才引进计划项目(云组通[2011]123号)

[第一作者] 李金强,硕士,从事植物化学研究,Tel:0872-2257259, E-mail:490192791@qq.com

[通讯作者] *姜北,博士,教授,硕士生导师,从事药用植物及其资源研究,Tel:0872-2257316, E-mail:dalinorthjiang@163.com

处^[2]。前人对淡黄香茶菜茎叶的化学成分已有研究,分离得到一系列二萜类化合物^[3],但关于该植物地下部位的化学成分研究尚未见报道。为系统了解香茶菜属植物地下部分的化学成分组成规律与特点,探索该属植物地下部分形态与成分之间的关系,本实验对淡黄香茶菜地下部分化学成分进行了研究,从中分离得到11个化合物,经现代波谱技术分别鉴定为角鲨烯(**1**),豆甾-4-烯-3-酮(**2**),豆甾-4-烯-3,6-二酮(**3**),**8**(**17**),13-*ent*-labdadien-15→16-lactone-19-oic acid(**4**),1-油酸单甘油酯(**5**),2 α -羟基乌索酸(**6**),山楂酸(**7**),2 α ,3 α ,23-三羟基乌苏-12,20(30)-二烯-28-酸(**8**),豆甾醇(**9**),7 α -羟基谷甾醇(**10**), β -谷甾醇(**11**),除化合物**7**外均为首次从该植物中分离得到。

1 材料

AM-400核磁共振波谱仪(Bruker, TMS为内标),MCI-gel CHP-20P(日本三菱公司),色谱硅胶(300~400目)和薄层色谱(GF 254)硅胶(青岛海洋化工厂);葡聚糖凝胶为Sephadex LH-20(Amersham Biosciences, Sweden),10%硫酸甲醇液处理后烘烤显色以及碘蒸气熏蒸显色。

淡黄香茶菜 *Isodon flavida* 地下部分2011年10月采于云南丽江拉市海,由大理学院药学与化学学院生药学教研室张德全博士鉴定,植物标本(编号20111023-1-A)保存于大理学院姜北教授实验室。

2 提取与分离

淡黄香茶菜干燥地下部分(2.89 kg)粉碎后用70%丙酮冷浸提取,共提取7次,每次24 h,合并提取液,减压浓缩得流浸膏167 g,悬浮水中,分别用乙酸乙酯、正丁醇萃取。取乙酸乙酯萃取物(40 g)进行柱色谱,以三氯甲烷-甲醇混合溶剂(100:0~0:100)梯度洗脱,合并相同组分,共有13个段(A~M)。A段经Sephadex LH-20柱色谱、硅胶柱色谱(纯石油醚)得到化合物**1**(4.4 mg)。D段经反复硅胶柱色谱,分别以石油醚-丙酮、三氯甲烷、三氯甲烷-甲醇、三氯甲烷-异丙醇、三氯甲烷-丙酮等洗脱,相应流份再用葡聚糖凝胶柱Sephadex LH-20纯化,得到化合物**2**(13.6 mg),**3**(4.9 mg),**4**(20.0 mg),**5**(126.3 mg),**8**(33.3 mg),**11**(187.2 mg)。E段经硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇)得到化合物**10**(5.2 mg)。G段经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20纯化(三氯甲烷-异丙醇、三氯甲烷-甲醇)得到化合物**6**(407.2 mg),**7**(75.9 mg),**9**(136.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1** 无色透明油状物(三氯甲烷)。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ :1.68(6H, br s, Me-1, 24), 5.12(6H, m, H-3, H-7, H-11, H-14, H-22, H-18), 2.18~1.90(20H, m, H-4, H-5, H-8, H-9, H-12, H-13, H-16, H-17, H-20, H-21), 1.57(18H, s, Me-2', 6', 10', 15', 19', 23');¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz) δ :17.7(C-1, 24), 131.3(C-2, 23), 124.4(C-3, 22), 26.8(C-4, 21), 39.7(C-5, 9, 16, 20), 134.9(C-6, 19), 124.2(C-7, 18), 26.7(C-8, 17), 135.1(C-10, 15), 124.3(C-11, 14), 28.3(C-12, 13), 25.7(C-2', 23'), 16.0(C-6', 19'), 16.1(C-10', 15')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[4],故化合物**1**确定为角鲨烯。

化合物**2** 无色针晶(丙酮)。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ :5.73(1H, s, H-4), 0.71(3H, s, Me-18), 1.19(3H, s, Me-19), 1.02(3H, d, J =6.7 Hz, Me-21), 0.82(3H, d, J =2.4 Hz, Me-27), 0.91(3H, d, J =6.7 Hz, Me-29);¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz) δ :35.7(C-1), 34.0(C-2), 199.8(C-3), 123.7(C-4), 171.9(C-5), 33.0(C-6), 32.0(C-7), 35.6(C-8), 53.8(C-9), 38.6(C-10), 21.0(C-11), 39.6(C-12), 42.4(C-13), 55.9(C-14), 24.2(C-15), 28.2(C-16), 56.0(C-17), 12.0(C-18), 17.4(C-19), 36.1(C-20), 18.7(C-21), 33.9(C-22), 26.0(C-23), 45.8(C-24), 29.1(C-25), 19.8(C-26), 19.0(C-27), 23.0(C-28), 12.0(C-29)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[5],且用TLC方法于多种溶剂系统(三氯甲烷-甲醇、石油醚-丙酮、环己烷-异丙醇)分别展开,化合物**2**与豆甾-4-烯-3-酮对照品R_f值及斑点颜色均一致,故鉴定化合物**2**为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物**3** 白色片状结晶(石油醚)。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ :2.69(1H, dd, J =15.9, 4.0 Hz, H-7a), 0.72(3H, s, Me-18), 1.17(3H, s, Me-19), 0.93(3H, d, J =6.5 Hz, Me-21), 0.83(3H, d, J =2.4 Hz, Me-26);¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz) δ :35.5(C-1), 34.0(C-2), 199.6(C-3), 125.5(C-4), 161.1(C-5), 202.5(C-6), 46.8(C-7), 34.2(C-8), 51.0(C-9), 39.8(C-10), 20.9(C-11), 39.1(C-12), 42.5(C-13), 56.5(C-14), 24.0(C-15), 28.0(C-16), 55.8(C-

17), 11.9 (C-18), 17.5 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 33.8 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.0 (C-26), 19.9 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[6],故鉴定为豆甾-4-烯-3,6-二酮。

化合物 4 白色粉末(丙酮)。¹H-NMR (Acetone-*d*₆, 400 MHz) δ : 2.41 (2H, m, H-12b), 7.41 (1H, t, *J* = 1.5 Hz, H-14), 4.81 (2H, dd, *J* = 3.6, 1.8 Hz, H-15), 4.69 (1H, s, H-17a), 4.91 (1H, s, H-17b), 1.23 (3H, s, Me-19), 0.67 (3H, s, Me-20); ¹³C-NMR (Acetone-*d*₆, 100 MHz) δ : 39.0 (C-1), 19.9 (C-2), 38.5 (C-3), 43.7 (C-4), 55.8 (C-5), 26.2 (C-6), 38.1 (C-7), 148.1 (C-8), 55.6 (C-9), 40.2 (C-10), 21.8 (C-11), 24.4 (C-12), 133.4 (C-13), 145.5 (C-14), 70.0 (C-15), 173.8 (C-16), 106.1 (C-17), 28.4 (C-18), 177.7 (C-19), 12.4 (C-20)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[7],故鉴定化合物 4 为 8(17), 13-*ent*-labdadien-15 \rightarrow 16-lactone-19-oic acid。

化合物 5 白色簇晶(石油醚-乙酸乙酯)。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 4.17 (1H, dd, *J* = 11.4, 4.4 Hz, H-1'a), 4.08 (1H, dd, *J* = 11.4, 6.2 Hz, H-1'b), 3.84 (1H, m, H-2'), 2.37 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-2), 1.64 (2H, br t, *J* = 6.9 Hz, H-3), 5.36 (2H, dd, *J* = 9.3, 5.2 Hz, H-9, H-10), 1.35 ~ 1.31 (20H, br s, 10 \times CH₂), 0.92 (3H, m, Me-18); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 174.1 (C-1), 33.6 (C-2), 24.6 (C-3), 29.5 ~ 28.8 (10 \times CH₂), 129.6 (C-9), 127.7 (C-10), 31.7 (C-16), 22.4 (C-17), 65.1 (C-1'), 69.8 (C-2'), 62.7 (C-3')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[8],且用 TLC 方法于多种溶剂系统(石油醚-丙酮、三氯甲烷-甲醇、环己烷-异丙醇)分别展开,化合物 5 与 1-油酸单甘油酯对照品 R_f 值及斑点颜色均一致,故鉴定为 1-油酸单甘油酯。

化合物 6 白色针晶(甲醇)。¹H-NMR (Pyridine-*d*₅, 400 MHz) δ : 4.08 (1H, m, H-2), 3.39 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-3), 5.45 (1H, t, *J* = 3.3 Hz, H-12), 2.61 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-18), 1.26 (3H, s, Me-23), 1.05 (3H, s, Me-24), 1.03 (3H, s, Me-26), 1.19 (3H, s, Me-27), 0.93 (3H, d, *J* = 5.9 Hz, Me-29), 0.97 (3H, d, *J* = 4.8 Hz, Me-30); ¹³C-NMR (Pyridine-*d*₅, 100 MHz) δ :

47.8 (C-1), 68.3 (C-2), 83.6 (C-3), 39.6 (C-4), 55.6 (C-5), 18.5 (C-6), 33.2 (C-7), 39.7 (C-8), 47.7 (C-9), 38.2 (C-10), 23.5 (C-11), 125.3 (C-12), 139.1 (C-13), 42.2 (C-14), 28.3 (C-15), 24.6 (C-16), 47.8 (C-17), 53.2 (C-18), 39.2 (C-19), 39.1 (C-20), 30.8 (C-21), 37.2 (C-22), 29.2 (C-23), 17.5 (C-24), 16.7 (C-25), 17.2 (C-26), 23.6 (C-27), 179.6 (C-28), 17.2 (C-29), 21.1 (C-30)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[9],且用 TLC 方法于多种溶剂系统(石油醚-丙酮、三氯甲烷-甲醇、环己烷-异丙醇)分别展开,化合物 6 与 2 α -羟基-乌索酸对照品其 R_f 值及斑点颜色均一致,故鉴定为 2 α -羟基-乌索酸。

化合物 7 白色粉末(丙酮)。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 5.27 (1H, br t, *J* = 3.5 Hz, H-12), 0.96 (3H, s, Me-23), 0.93 (3H, s, Me-25), 1.19 (3H, s, Me-27); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 46.2 (C-1), 68.1 (C-2), 83.1 (C-3), 39.2 (C-4), 55.3 (C-5), 18.2 (C-6), 32.4 (C-7), 39.1 (C-8), 48.5 (C-9), 37.9 (C-10), 23.2 (C-11), 122.1 (C-12), 143.9 (C-13), 41.5 (C-14), 27.4 (C-15), 22.6 (C-16), 46.7 (C-17), 41.3 (C-18), 45.8 (C-19), 30.2 (C-20), 33.5 (C-21), 32.2 (C-22), 27.9 (C-23), 15.7 (C-24), 16.0 (C-25), 16.3 (C-26), 25.0 (C-27), 179.2 (C-28), 32.5 (C-29), 22.6 (C-30)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[10],故鉴定化合物 7 为山楂酸。

化合物 8 白色无定型粉末(三氯甲烷-甲醇)。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 3.91 (1H, m, H-2), 3.63 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-3), 5.30 (1H, t, *J* = 3.3 Hz, H-12), 3.55 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-23), 1.22 (3H, s, Me-24), 0.81 (3H, s, Me-25), 0.88 (3H, s, Me-26), 1.05 (3H, s, Me-27), 1.04 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, Me-29) 4.71 (1H, br s, H-30), 4.65 (1H, br s, H-30); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 40.9 (C-1), 65.9 (C-2), 77.3 (C-3), 42.1 (C-4), 42.8 (C-5), 17.8 (C-6), 32.3 (C-7), 39.4 (C-8), 47.3 (C-9), 37.7 (C-10), 23.0 (C-11), 125.7 (C-12), 138.1 (C-13), 41.1 (C-14), 27.8 (C-15), 23.9 (C-16), 47.5 (C-17), 55.2 (C-18), 37.1 (C-19), 153.1 (C-20), 31.9 (C-21), 39.0 (C-22), 69.9 (C-23), 16.0 (C-24), 16.2 (C-25), 16.4 (C-26), 22.7 (C-

27), 179.5 (C-28), 15.4 (C-29), 103.9 (C-30)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[11],故**8**鉴定为2 α ,3 α ,23-三羟基乌苏-12,20(30)-二烯-28-酸。

化合物**9** 无色针晶(石油醚-乙酸乙酯)。用TLC方法于多种溶剂系统(石油醚-丙酮、三氯甲烷-甲醇、环己烷-异丙醇)分别展开,化合物**9**与豆甾醇对照品Rf值及斑点颜色均一致,故鉴定化合物**9**为豆甾醇。

化合物**10** 无色针晶(丙酮)。用TLC方法于多种溶剂系统(石油醚-丙酮、三氯甲烷-甲醇、环己烷-异丙醇)分别展开,化合物**10**与7 α -羟基谷甾醇对照品Rf值及斑点颜色均一致,故鉴定化合物**10**为7 α -羟基谷甾醇。

化合物**11** 无色针晶(丙酮)。用TLC方法于多种溶剂系统(石油醚-丙酮、三氯甲烷-甲醇、环己烷-异丙醇)分别展开,化合物**11**与 β -谷甾醇对照品Rf值及斑点颜色均一致,故鉴定化合物**11**为 β -谷甾醇。

[参考文献]

[1] 孙汉董,许云龙,姜北. 香茶菜属植物二萜化合物[M]. 北京:科学出版社,2001:93.

- [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,1977:416.
- [3] Zhao Q S, Tian J, Yue J M, et al. Diterpenoids from *Isodon flavidus* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(6):1025.
- [4] 杨建琼,汪冶,晏晨,等. 吉祥草化学成分的研究[J]. *天然产物研究与开发*, 2010, 22(2):245.
- [5] 李国玉,王金辉,李铖. 苦马豆果皮的甾醇类成分研究[J]. *中草药*, 2003, 34(5):392.
- [6] Shen C C, Syu W J, Li S Y, et al. Antimicrobial activities of naphthazarins from *Arnebia euchroma* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(12):1857.
- [7] 王国才,胡永美,张晓琦,等. 穿心莲的化学成分[J]. *中国药科大学学报*, 2005, 36(5):405.
- [8] 曾浩洋,克依木阿布拉江,刘艳,等. 宽裂龙蒿地上部分化学成分研究[J]. *中草药*, 2013, 44(9):1096.
- [9] 邹琼宇,梁健,廖循,等. 蓝玉簪龙胆的化学成分研究[J]. *华西药学杂志*, 2010, 25(5):512.
- [10] 张德莉,李晓强,李冲. 白花泡桐叶三萜类化学成分研究[J]. *中国药学杂志*, 2011, 46(7):504.
- [11] 谭庆伟. 珙桐中三萜类化学成分的分离与鉴定[D]. 福州:福建农林大学,2011.

[责任编辑 邹晓翠]

《中国中药杂志》2015年征订启事

《中国中药杂志》创刊于1955年7月,是由中国科协主管,中国药学会主办,中国中医科学院中药研究所承办的综合性中医药学术期刊,在国际国内医药学领域内具有广泛影响。位居中国中文核心期刊、中国科技核心期刊“双核心”首位。曾荣获第三届国家期刊奖百种重点期刊、国家新闻出版广电总局“中国百强报刊”,以及历届国家中医药管理局全国优秀中医药期刊评比一等奖、百种中国杰出学术期刊、中国精品科技期刊等奖项。在国际上被 Medline, Scopus 等国外十余家著名数据库收录。全面反映我国中药与天然药物学科领域最新进展与研究动态。主要报道该领域新成果、新技术、新方法与新思路,内容包括栽培、资源与鉴定、炮制、药剂、化学、药理、临床等专业。设有专论、综述、研究论文、研究报告、临床、民族药、学术探讨、药事管理等栏目。主要读者对象为各级管理部门、科研院所、大专院校、工厂企业以及医院等从事中医药科研、管理、生产、医院制剂及临床等方面的人员。

2015年本刊每期定价为50元,208页,全年定价1200元。国内刊号11-2272/R,国际刊号1101-5302。欢迎广大读者到本编辑部或当地邮局订阅,邮发代号2-45。本刊地址:北京东直门内南小街16号;邮政编码100700;电子信箱 cjcmm2006@188.com;联系方式详见中国中药杂志网站 www. cjcmm. com. cn