

· 药理药化 ·

## 黄花香茶菜二萜化学成分研究

杨黎彬<sup>1,2</sup>, 黄胜雄<sup>2</sup>, 普建新<sup>2\*</sup>, 李丽梅<sup>2</sup>, 赵勇<sup>2</sup>

(1. 西安医学院药学院, 陕西 西安 710021; 2. 中科院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

**摘要:**目的 研究产自云南中甸的黄花香茶菜 *Isodon sculponeatus* (Vaniot) Kudo 茎叶的二萜化学成分。方法 采用硅胶色谱、HPLC 制备色谱分离、纯化化学成分, 通过波谱数据鉴定化合物结构。结果 从产自云南中甸的黄花香茶菜茎叶中分离得到了 14 个二萜化合物, 分别鉴定为延命草素 (enmein, 1), 表诺多星 (epinodosin, 2), 黄花香茶菜甲素 (sculponeatin A, 3), 黄花香茶菜乙素 (sculponeatin B, 4), 诺多星 (nodosin, 5), sculponin F (6), 大鄂变形甲素 (macrocalyxoformin A, 7), isodocarpin (8), sculponin B (9), 皱叶香茶菜素 (rugosanin, 10), 黄花香茶菜素 D (sculponeatin D, 11), 黄花香茶菜素 K (sculponeatin K, 12), 黄花香茶菜丙素 (sculponeatin C, 13), 显脉香茶菜新素 (rabdonesosin A, 14)。结论 化合物 7、8、10、12 和 14 为首次从黄花香茶菜中分离得到。

**关键词:** 黄花香茶菜; 分离鉴定; 二萜

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1673-6427(2013)04-0025-06

### Diterpenoids from *Isodon sculponeatus*

YANG Li-bin<sup>1,2</sup>, HUANG Sheng-xiong<sup>2</sup>, PU Jian-xin<sup>2\*</sup>, LI Li-mei<sup>2</sup>, ZHAO Yong<sup>2</sup>

(1. Xi'an Medical University, Xi'an 710021, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

**Abstract:** **Objective** To study the diterpenoids in *Isodon sculponeatus*. **Methods** Compounds were isolated by solvent-extraction together with column chromatography and the structures were determined by spectroscopic analysis. **Results** Fourteen diterpenoids were obtained and their structures were identified as enmein (1), epinodosin (2), sculponeatin A (3), sculponeatin B (4), nodosin (5), sculponin F (6), macrocalyxoformin A (7), isodocarpin (8), sculponin B (9), rugosanin (10), sculponeatin D (11), sculponeatin K (12), sculponeatin C (13), and rabdonesosin A (14). **Conclusion** Compounds 7, 8, 10, 12, 14 were obtained from this plant for the first time.

**Key words:** *Isodon sculponeatus*; isolate and identify; diterpenoid

收稿日期: 2013-01-09

作者简介: 杨黎彬, 博士, 副教授, 主要从事天然产物化学研究。

E-mail: yangoyang@sina.com

\*通讯作者: 普建新, Tel: 86-871-5223616 Fax: 86-871-5216343

E-mail: pujianxin@mail.kib.ac.cn

黄花香茶菜 *Isodon sculponeatus* (Vaniot) Kudo 又名臭蒿子、方茎紫苏、痢药等,为直立草本,高0.5~2.0 m,产于云南、四川、贵州、广西西部和陕西南部等地<sup>[1]</sup>。

黄花香茶菜为传统中草药,其性辛、温,具有利湿、解毒之功效<sup>[2]</sup>。研究表明该植物含有丰富的二萜成分,包括对映-贝壳杉烷二萜,对映-贝壳杉烷二萜二聚体和西松烷二萜<sup>[3-9]</sup>。生产环境对该植物的次生代谢产物影响很大,我们对产自云南中甸的该植物进行了化学成分研究,为合理利用其活性成分提供科学依据。

### 1 仪器与材料

NMR 用 Bruker AM-400 和 DRX-500 型核磁共振仪测定, TMS 作为内标;分析和半制备型 HPLC 为 Agilent 1100 HPLC;制备型 HPLC 为 Shimadzu LC-8A 型制备 HPLC;薄层硅胶板、柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂生产;反相材料 RP-18 为 Merk 公司生产。

黄花香茶菜 *Isodon sculponeatus* (Vaniot) Kudo 于 2006 年 8 月采自云南中甸,由中国科学院昆明植物研究所李锡文研究员鉴定,植物标本存放于昆明植物所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

### 2 提取与分离

黄花香茶菜叶子部分(干重 3.5 kg),粉碎后用 70% 丙酮在室温下浸提三次(每次 10 L, 3 d),提取液浓缩后,分散于 6 L 水中,用乙酸乙酯萃取 4 次,得到乙酸乙酯部分 62 g。乙酸乙酯部分用 80 g 80~100 目硅胶拌样,600 g 200~300 目硅胶装柱,梯度洗脱剂为石油醚-丙酮(1:0~0:1),合并相同馏份,得到六个部分:A~F。经过反复用柱层析和及半制备 HPLC 分离从 B 部分得到化合物 11(6 mg), 13(8 mg), C 部分得到 1(5 mg), 2(5 mg), 3(6 mg), 4(5 mg), 5(5 mg), 7(7 mg), 8(5 mg) 和 9(5 mg), D 部分得到 6(4 mg), 10(6 mg), 12(7 mg) 和 14(6 mg)。

### 3 结构鉴定

**3.1 化合物 1** 无色晶体。<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 500 MHz) :5.93(1H, br.s, H-17a), 5.89(1H, br.s, H-6), 5.41(1H, dd, J=11.0, 7.0 Hz, H-1), 5.24(1H, br.s, H-17b), 4.56(1H, d, J=9.0 Hz, H<sub>1</sub>-20), 4.38(1H, d, J=9.0 Hz, H<sub>2</sub>-20), 3.80(1H, br.s, H-3), 1.32(3H, s, Me-18), 1.03(3H, s, Me-19);<sup>13</sup>C-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 125

MHz) :75.2(d, C-1), 31.3(t, C-2), 74.3(d, C-3), 36.2(s, C-4), 51.2(d, C-5), 101.5(d, C-6), 172.3(s, C-7), 56.4(s, C-8), 46.1(d, C-9), 50.5(s, C-10), 19.2(t, C-11), 32.6(t, C-12), 35.5(d, C-13), 29.9(t, C-14), 200.5(s, C-15), 151.7(s, C-16), 117.6(t, C-17), 28.9(q, C-18), 23.1(q, C-19), 74.9(t, C-20)。以上数据与文献报道的化合物 enmein 基本一致<sup>[10]</sup>。

**3.2 化合物 2** 无色晶体。<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 500 MHz) :5.97(1H, br.s, H-17a), 5.73(1H, br.s, H-6), 5.32(1H, br.s, H-17b), 4.91(1H, dd, J=10.5, 6.8 Hz, H-1), 4.54(1H, m, H-11), 4.44 和 4.29(2H, d, J=10.0 Hz, H<sub>2</sub>-20), 3.26(1H, br.s, H-5), 0.96(6H, Me-18, 19);<sup>13</sup>C-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 125 MHz) :76.9(d, C-1), 24.1(t, C-2), 37.0(t, C-3), 31.7(s, C-4), 52.5(d, C-5), 102.3(d, C-6), 171.0(s, C-7), 56.7(s, C-8), 54.0(d, C-9), 51.1(s, C-10), 63.2(d, C-11), 41.6(t, C-12), 35.3(d, C-13), 33.6(d, C-14), 200.7(s, C-15), 151.1(s, C-16), 117.7(t, C-17), 33.0(q, C-18), 23.2(q, C-19), 73.7(t, C-20)。以上数据与文献报道的化合物 epinodosin 基本一致<sup>[10]</sup>。

**3.3 化合物 3** 无色晶体。<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz) :6.13(1H, d, J=5.3 Hz, H-6), 6.02(1H, br.s, H-17a), 5.60(1H, dd, J=10.0, 6.0 Hz, H-1), 4.52(1H, dd, J=5.0, 4.0 Hz, H-11), 4.31 和 4.17(2H, d, J=10.0 Hz, H<sub>2</sub>-20), 4.02(1H, d, J=8.0 Hz, H-19a), 3.60(1H, d, J=11.0 Hz, H-14), 3.45(1H, d, J=8.0 Hz, H-19b), 3.11(1H, dd, J=9.0, 5.0 Hz, H-13), 2.88(1H, d, J=5.0 Hz, H-5), 2.42(1H, dd, J=14.0, 9.0 Hz, H-12), 2.19(1H, d, J=4.0 Hz, H-9), 1.04(3H, s, Me-18);<sup>13</sup>C-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz) :78.8(d, C-1), 23.4(t, C-2), 29.4(t, C-3), 41.7(s, C-4), 54.1(d, C-5), 111.6(d, C-6), 171.5(s, C-7), 56.0(s, C-8), 46.1(d, C-9), 50.5(d, C-10), 65.4(t, C-11), 40.9(t, C-12), 35.2(d, C-13), 34.1(d, C-14), 200.9(s, C-15), 150.8(s, C-16), 118.1(t, C-17), 30.7(q, C-18), 77.2(t, C-19), 72.8(t, C-20)。以上数据与文献报道的化合物 sculponeatin A 基本一致<sup>[3]</sup>。

**3.4 化合物 4** 无色晶体;<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz) :6.12(1H, d, J=5.0 Hz, H-6), 5.87(1H, dd, J=10.0, 6.0 Hz, H-1), 5.69(1H, br.s, H-15),

5.50 和 5.21 (2H, br s, H<sub>2</sub>-17), 4.51 (1H, dd, J = 4.0, 4.0 Hz, H-11), 4.50 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-20a), 4.25 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-20b), 4.02 和 3.44 (2H, d, J = 8.0 Hz, H<sub>2</sub>-19), 3.14 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-14), 2.97 (1H, d, J = 5.0 Hz, H-5), 2.90 (1H, dd, J = 8.0, 5.0 Hz, H-13), 2.76 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-9), 2.40 (1H, dd, J = 14.0, 8.0 Hz, H-12), 1.06 (3H, s, Me-18); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz): 80.0 (d, C-1), 23.6 (t, C-2), 29.7 (t, C-3), 41.7 (s, C-4), 54.1 (d, C-5), 111.6 (d, C-6), 175.5 (s, C-7), 52.3 (s, C-8), 40.1 (d, C-9), 50.5 (s, C-10), 65.1 (t, C-11), 45.2 (t, C-12), 37.5 (d, C-13), 34.1 (t, C-14), 78.5 (d, C-15), 159.6 (s, C-16), 108.1 (t, C-17), 30.7 (q, C-18), 72.7 (t, C-19), 77.1 (t, C-20)。以上数据与文献报道的化合物 sculponeatin B 基本一致<sup>[3]</sup>。

**3.5 化合物 5** 无色针状结晶。<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz): 5.94 和 5.80 (2H, br.s, H<sub>2</sub>-17), 5.78 (2H, m, H-1, 6), 5.04 (1H, m, H-11), 4.56 和 4.32 (2H, d, J = 9.0 Hz, H<sub>2</sub>-20), 3.70 (1H, d, J = 11.1 Hz, H-14), 3.12 (1H, m, H-13), 3.06 (1H, d, J = 3.5 Hz, H-5), 1.00 和 0.96 (2Me, s, Me-18, 19); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz): 78.5 (d, C-1), 24.1 (t, C-2), 37.5 (t, C-3), 31.7 (s, C-4), 55.7 (d, C-5), 102.1 (d, C-6), 172.0 (s, C-7), 56.6 (s, C-8), 48.6 (d, C-9), 50.0 (s, C-10), 66.0 (d, C-11), 41.6 (t, C-12), 35.2 (d, C-13), 34.6 (t, C-14), 200.9 (s, C-15), 151.1 (s, C-16), 117.7 (t, C-17), 33.1 (q, C-18), 23.3 (q, C-19), 74.1 (t, C-20)。以上数据与文献报道的化合物 nodosin 基本一致<sup>[10]</sup>。

**3.6 化合物 6** 白色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz): 6.70 (1H, s, H-15), 5.87 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-6), 5.52 (1H, dd, J = 11.8, 6.0 Hz, H-1), 5.14 (1H, br.s, H-17a), 5.12 (1H, br.s, H-17b), 4.62 (1H, m, H-11), 4.31 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-20a), 4.16 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-20b), 3.82 (1H, br.s, H-3), 3.66 (1H, br.s, H-5), 3.43 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-9), 2.76 (1H, m, H-12), 2.62 (1H, m, H-13), 2.39 (1H, m, H-2), 2.23 (1H, t, J = 12.4 Hz, H-2), 2.06 (3H, s, OAc), 2.00 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-14), 1.85 (1H, dd, J = 13.2, 6.2 Hz, H-12), 1.64 (1H, dd, J = 12.0, 5.0 Hz, H-14), 1.30 (3H, s, Me-18), 1.07 (3H, s,

Me-19); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz): 74.5 (d, C-1), 31.1 (t, C-2), 75.5 (d, C-3), 36.7 (s, C-4), 50.7 (d, C-5), 102.1 (d, C-6), 174.0 (s, C-7), 52.6 (s, C-8), 48.6 (d, C-9), 51.0 (s, C-10), 62.4 (d, C-11), 45.6 (t, C-12), 37.2 (d, C-13), 34.6 (t, C-14), 78.9 (d, C-15), 153.1 (s, C-16), 110.7 (t, C-17), 28.1 (q, C-18), 23.3 (q, C-19), 74.1 (t, C-20), 170.1 (-OAc), 20.8 (q, CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道的化合物 sculponin F 基本一致<sup>[8]</sup>。

**3.7 化合物 7** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.38 (1H, d, 6.0, H-6), 5.12 (2H, H<sub>2</sub>-17), 5.03 (1H, t, 2.0, H-15), 4.55 (1H, dd, 7.0, 11.0, H-1), 3.92 和 3.50 (2H, ABd, 10.0, H<sub>2</sub>-19), 3.72 和 3.52 (2H, ABd, 10.0, H<sub>2</sub>-20), 2.38 (1H, d, 6.0, H-5), 1.09 (3H, s, Me-18); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz): 78.1 (d, C-1), 23.3 (t, C-2), 29.3 (t, C-3), 41.2 (s, C-4), 53.2 (d, C-5), 111.1 (d, C-6), 174.7 (s, C-7), 52.6 (s, C-8), 43.9 (d, C-9), 50.6 (d, C-10), 18.6 (t, C-11), 32.6 (t, C-12), 35.8 (d, C-13), 33.1 (d, C-14), 75.5 (s, C-15), 158.6 (s, C-16), 108.1 (t, C-17), 30.4 (q, C-18), 76.7 (q, C-19), 72.3 (t, C-20)。以上数据与文献报道的化合物 macrocalyxoforin A 基本一致<sup>[11]</sup>。

**3.8 化合物 8** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.07 和 5.49 (2H, s, H<sub>2</sub>-17), 5.34 (1H, s, H-6), 4.40 (1H, dd, 11.6, 5.9, H-1), 4.06 和 3.99 (2H, ABd, 9.4, H<sub>2</sub>-20), 3.11 (1H, 9.0, 4.2, H-13), 2.53 (1H, dd, 13.0, 5.4, H-9), 2.40 (1H, d, J = 11.9, H-14), 2.05 (1H, dd, 11.2, 4.3, H-14), 1.93 (1H, s, H-5), 1.03 (3H, s, Me-18), 0.97 (3H, s, Me-19); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): 76.5 (d, C-1), 23.3 (t, C-2), 37.3 (t, C-3), 32.9 (s, C-4), 53.9 (d, C-5), 101.1 (d, C-6), 171.7 (s, C-7), 56.0 (s, C-8), 45.5 (d, C-9), 49.7 (d, C-10), 19.6 (t, C-11), 35.2 (t, C-12), 34.9 (d, C-13), 29.2 (d, C-14), 199.9 (s, C-15), 150.2 (s, C-16), 118.1 (t, C-17), 32.9 (q, C-18), 23.1 (q, C-19), 73.9 (t, C-20)。以上数据与文献报道的化合物 isodocarpin 基本一致<sup>[12]</sup>。

**3.9 化合物 9** 无色结晶。<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz): 7.26 (1H, d, J = 4.8 Hz, OH-11), 5.78 (1H, br.s, H-6), 5.59 (1H, t, J = 8.6 Hz, H-1), 5.18 - 5.14 (1H, m, H-11), 4.69 (1H, dd, J = 9.2, 2.8 Hz, H-12), 4.38 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-20a), 4.32

(1H, d, J = 9.2 Hz, H-20b), 4.22 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-17a), 3.82 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-14), 3.75 (1H, dd, J = 8.4, 5.6 Hz, H-17b), 3.27 (1H, m, H-13), 3.22 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-9), 2.93 (1H, t, J = 6.0 Hz, H-16), 2.75 (1H, br. s, H-5), 2.36 (1H, dd, J = 12.0, 3.8 Hz, H-14), 1.86 (2H, m, H<sub>2</sub>-2), 1.47 (1H, m, H-3), 1.32 (1H, d, J = 14.0 Hz, H-3), 0.98 (3H, s, Me-19), 0.92 (3H, s, Me-18); 以上数据与文献报道的化合物 sculponin B 基本一致<sup>[9]</sup>。

**3.10 化合物 10** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) : 5.94 (1H, s, H-6), 5.94 和 5.31 (2H, s, H<sub>2</sub>-17), 4.79 (1H, dd, J = 11.1, H-1), 4.49 和 4.42 (2H, ABd, 11.6, H<sub>2</sub>-19), 4.46 和 4.33 (2H, ABd, J = 9.3, H<sub>2</sub>-20), 3.09 (1H, dd, J = 13.2, 4.9, H-9), 2.96 (1H, dd, J = 9.0, 4.3, H-13), 2.64 (1H, d, J = 11.9, H-14), 2.35 (1H, s, H-5), 2.05 (3H, s, OAc), 1.16 (3H, s, Me-18); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) : 76.2 (d, C-1), 23.0 (t, C-2), 30.3 (t, C-3), 34.6 (s, C-4), 55.1 (d, C-5), 100.4 (d, C-6), 171.4 (s, C-7), 56.5 (s, C-8), 46.1 (d, C-9), 50.1 (d, C-10), 19.8 (t, C-11), 32.7 (t, C-12), 35.1 (d, C-13), 29.6 (d, C-14), 200.5 (s, C-15), 151.2 (s, C-16), 117.1 (t, C-17), 26.9 (q, C-18), 66.2 (t, C-19), 73.9 (t, C-20)。以上数据与文献报道的化合物 rugosanin 基本一致<sup>[13]</sup>。

**3.11 化合物 11** 白色针状结晶。<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz) : 5.91 (1H, d, J = 3.1 Hz, H-6), 5.50 (1H, br. s, H-17a), 5.47 (1H, br. s, H-15), 5.16 (1H, br. s, H-17b), 5.08 (1H, s, H-20), 4.79 (1H, d, J = 9.8, 8.0 Hz, H-11), 4.60 (1H, dd, J = 12.3, 4.2 Hz, H-1), 4.00 和 3.79 (2H, d, J = 11.6 Hz, H<sub>2</sub>-18), 2.85 (1H, br. s, H-13), 2.60 (1H, br. s, H-5), 2.58 (1H, br. s, H-9), 0.90 (3H, s, Me-19); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz) : 78.0 (d, C-1), 25.6 (t, C-2), 30.3 (t, C-3), 39.6 (s, C-4), 45.1 (d, C-5), 100.4 (d, C-6), 174.4 (s, C-7), 53.5 (s, C-8), 34.1 (d, C-9), 42.1 (d, C-10), 66.9 (d, C-11), 38.7 (t, C-12), 39.6 (d, C-13), 32.6 (d, C-14), 78.5 (d, C-15), 154.2 (s, C-16), 108.1 (t, C-17), 66.4 (t, C-18), 22.5 (q, C-19), 105.9 (d, C-20)。以上数据与文献报道的化合物 sculponeatin D 基本一致<sup>[4]</sup>。

**3.12 化合物 12** <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz)

: 30.3 (d, C-1), 29.1 (t, C-2), 30.5 (t, C-3), 40.9 (s, C-4), 52.4 (d, C-5), 108.0 (d, C-6), 171.4 (s, C-7), 54.5 (s, C-8), 40.1 (d, C-9), 51.1 (d, C-10), 69.2 (d, C-11), 41.0 (t, C-12), 36.2 (d, C-13), 31.6 (d, C-14), 78.4 (s, C-15), 155.2 (s, C-16), 107.9 (t, C-17), 28.4 (t, C-18), 76.5 (q, C-19), 83.9 (d, C-20)。以上数据与文献报道的化合物 sculponeatin K 基本一致<sup>[7]</sup>。

**3.13 化合物 13** 无色晶体。<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 MHz) : 7.14 (1H, br. s, OH-11), 6.08 (1H, br. s, H-17a), 5.85 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-6), 5.41 (1H, br. s, H-17b), 5.31 (1H, d, J = 12.0, H-20a), 4.62 (1H, br. s, H-1), 4.41 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-11), 4.34 (1H, dd, J = 12.0, 2.0 Hz, H-20b), 3.87 和 3.67 (2H, d, J = 8.0 Hz, H<sub>2</sub>-19), 3.58 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-14), 3.15 (1H, dd, J = 9.0, 4.0 Hz, H-13), 2.71 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-5), 2.56 (1H, br. s, H-9), 2.45 (1H, dd, J = 15.0, 8.8 Hz, H-12), 1.80 (1H, dd, J = 15.0, 5.0 Hz, H-12), 1.08 (3H, s, Me-18); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz) : 77.5 (d, C-1), 29.8 (t, C-2), 30.5 (t, C-3), 41.1 (s, C-4), 52.4 (d, C-5), 108.0 (d, C-6), 171.4 (s, C-7), 54.5 (s, C-8), 40.1 (d, C-9), 51.1 (d, C-10), 66.9 (d, C-11), 41.0 (t, C-12), 35.6 (d, C-13), 33.6 (d, C-14), 200.6 (s, C-15), 151.2 (s, C-16), 117.1 (t, C-17), 27.4 (t, C-18), 72.5 (t, C-19), 83.9 (d, C-20)。以上数据与文献报道的化合物 sculponeatin C 基本一致<sup>[3]</sup>。

**3.14 化合物 14** <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) : 8.53 (1H, br. s, OH), 8.32 (1H, br. s, OH), 4.88 (1H, br. s, OH), 6.05 (1H, br. s, H-6), 5.64 (1H, t, 2.5, H-15), 5.53 (1H, s, H-20), 5.39 (1H, d, 2.5, H-17a), 5.12 (1H, d, 2.0, H-17b), 4.78 (1H, dd, 9.6, 5.5, H-1), 3.73 (1H, dd, 12.5, 5.5, H-9), 2.69 (1H, dd, 9.0, 5.0, H-13), 2.34 (1H, s, H-5), 1.01 (3H, s, Me-18), 0.99 (3H, s, Me-19); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz) : 76.5 (d, C-1), 24.8 (t, C-2), 37.5 (t, C-3), 31.1 (s, C-4), 55.4 (d, C-5), 102.0 (d, C-6), 175.4 (s, C-7), 52.5 (s, C-8), 32.1 (d, C-9), 49.5 (d, C-10), 19.5 (d, C-11), 34.0 (t, C-12), 37.6 (d, C-13), 32.6 (d, C-14), 78.2 (d, C-15), 159.2 (s, C-16), 108.1 (t, C-17), 33.4 (t, C-18), 23.2 (q, C-19), 97.7 (d, C-20)。以上数据与文献报道的化合物 rabdonervosin A 基本一

致<sup>[14]</sup>。

#### 4 结论

共分离鉴定出了 14 个二萜化合物, 分别为延命草素 (enmein, 1), 表诺多星 (epinodosin, 2), 黄花香茶菜甲素 (sculponeatin A, 3), 黄花香茶菜乙素 (sculponeatin B, 4), 诺多星 (nodosin, 5), sculponin F (6), 大鄂变形甲素 (macrocalyxoformin A, 7), isodocarpin (8), sculponin B (9), 皱叶香茶菜素 (rugosanin, 10), 黄花香茶菜素 D (sculponeatin D, 11), 黄花香茶菜素 K (sculponeatin K, 12), 黄花香茶菜丙素 (sculponeatin C, 13), 显脉香茶菜新素 (rbdonervosin A, 14)。其中化合物 7、8、10、12 和 14 为首次从黄花香茶菜中分离得到。

#### 参考文献

[1] 中国科学院植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1977, 504  
[2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 (下册) (第二版) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1996, 853  
[3] Sun HD, Lin ZW, Xu YL, et al. Structures of sulponeatin A, B and C, three diterpenoids

[4] Zhang RP, Zhang HJ, Zhen YL, et al. Diterpenoids from *Rabdosia sculponeata* [J]. *Chin Chem Lett*, 1991, 2, 20-23  
[5] 杨明惠, 姜北, 赵勤实, 等. 黄花香茶菜的二萜成分研究 [J]. *中草药*, 2010, 32, 397-401  
[6] Jiang B, Hou AJ, Li ML, et al. Cytotoxic ent-kaurane diterpenoids from *Isodon sculponeata* [J]. *Planta Med*, 2002, 68, 921-925  
[7] Jiang B, Mei SX, Zhao AH, et al. Diterpenoids from *Isodon sculponeatus* [J]. *Chin J Chem*, 2002, 20, 887-890  
[8] Li LM, Li GY, Pu JX, et al. ent-Kaurane and Cembrane Diterpenoids from *Isodon sculponeatus* and Their Cytotoxicity [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72, 1851-1856  
[9] Sculponins A-C, three new 6,7-seco-ent-kauranoids from *Isodon sculponeatus* [J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, 48, 9100-9103  
[10] Fujita E, Fujita T, Taoka M, et al. Terpenoids. Isolation of isodonol and epinodosin from *Isodon japonicus* and structure elucidation of sodoaponin and epinodosinol, novel diterpenoids of the same plant [J]. *Chem. Pharm. Bull*, 1973, 21, 1357-1363  
[11] 王兆全, 王先荣, 董金广, 等. 大萼香茶菜变型的抗菌新二萜 - 大萼变型甲素 [J]. *中草药*, 1983, 11, 1-5  
[12] 李广义, 宋万志, 季庆义, 等. 溪黄草二萜成分的研究 [J]. *中药通报*, 1984, 9, 221-223  
[13] 李元宗, 华苏明, 薛敦渊, 等. 皱叶香茶菜化学成分的研究 [J]. *高等学校化学学报*, 1990, 11, 1222-1226  
[14] 高幼街, 吴顺华, 钟瑞建, 等. 显脉香茶菜化学成分研究 [J]. *中草药*, 1996, 27, 579-580

(文上接第 16 页)

从以上结果可知莴苣子药材以水作溶剂, 采用热浸法所得的浸出物含量较高, 故选用水作溶剂, 以热浸法测定浸出物的含量。

**2.3.2 样品测定** 按照《中国药典》(一部) 2010 年版 (附录 X A) 水溶性浸出物测定法项下的热浸法测定, 测定结果见表 2。

#### 3 讨论与结论

**3.1** 本文使用《中国药典》(一部) 2010 年版中的方法测定莴苣子中水分、总灰分和酸不溶性灰分、浸出物含量, 得出较为准确的实验数据, 为建立药材标准提供了科学依据。

**3.2** 按照《中国药典》(一部) 2010 年版附录 X 等项的相关方法测定水分、灰分、浸出物的含量, 上述 13 批药材的水分含量 4.21%~5.47%, 平均 4.57%, 建议水分含量不得过 6.0%; 总灰分为 4.21%~15.79%,

平均 4.40%, 以不超过平均值的 20% 为标准, 建议总灰分含量不得过 11.0%; 酸不溶性灰分为 0.63%~2.45%, 平均 1.31%, 以不超过平均值的 20% 为标准, 建议酸不溶性灰分含量不得过 2.0%; 水溶性浸出物 (热浸) 量为 13.01%~16.09%, 平均 14.70%, 建议浸出物含量 (水热浸法) 不得低于 13.0%。

#### 参考文献

[1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草维吾尔药卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005, 304  
[2] 中国医学百科全书编委会. 中国医学百科全书维吾尔医学分册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005  
[3] 刘勇民. 维吾尔药志 [M]. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社, 1999, 648-652  
[4] 徐芳, 谭为, 刘君琳, 等. 维吾尔药莴苣子中总黄酮含量的测定 [J]. *新疆中医药*, 2010, 28 (4): 45-48  
[5] 国家药典委员会. 中国药典 (一部) [S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010, 52, 53, 62, 63  
[6] 权迎春, 徐影, 杨绍群, 等. 延边地产传统朝药材万年蒿水分、灰分、浸出物、重金属和砷盐含量测定 [J]. *时珍国医国药*, 2012, 23 (1): 242-243