

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201712001

引文格式: 霍华珍, 陈绍农, Guido F. PAULI, 等. 红根草三萜类化学成分的研究 [J]. 广西植物, 2019, 39(4): 516–522.
HUO HZ, CHEN SN, Guido F. PAULI, et al. Triterpenoids from *Salvia prionitis* [J]. *Guihaia*, 2019, 39(4): 516–522.

红根草三萜类化学成分的研究

霍华珍^{1,2}, 陈绍农³, Guido F. PAULI³, 蒋小华²,
刘章彬², 李典鹏^{1,2}, 于洋^{2*}

(1. 广西师范大学 生命科学学院, 中国 广西 桂林 541006; 2. 广西壮族自治区 广西植物研究所, 中国科学院 中国 科学院 广西植物功能物质研究与利用重点实验室, 中国 广西 桂林 541006; 3. 伊利诺伊大学芝加哥分校, 药学院 药物化学与生药系, 美国 伊利诺伊州 芝加哥 60612)

摘要: 该研究利用大孔吸附树脂 D101、MCI 树脂、正相硅胶、ODS、Sephadex LH-20 和反相 HPLC 等多种色谱分离方法, 对红根草 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位进行了分离。结果表明: 通过分离共得到了 10 个化合物, 经波谱数据分析鉴定为 3-表-白桦脂酸(1)、白桦脂醇(2)、齐墩果酸(3)、3 β , 6 β , 23-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸(4)、高根二醇(5)、2 α , 3 β , 23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(6)、2 α , 3 β , 19 α -三羟基-12-烯-28-乌苏酸(7)、2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(8)、2 α , 3 α , 24-三羟基-12, 20(30)-二烯-28-乌苏酸(9)、山奈酚-3-O-葡萄糖苷(10)。其中, 化合物 1 为首次从鼠尾草属植物中分离得到, 化合物 2、4、5、6、7、8、9、10 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 红根草, 化学成分, 提取分离, 结构鉴定, 三萜

中图分类号: Q946.8 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2019)04-0516-07

Triterpenoids from *Salvia prionitis*

HUO Huazhen^{1,2}, CHEN Shaonong³, Guido F. PAULI³, JIANG Xiaohua²,
LIU Zhangbin², LI Dianpeng^{1,2}, YU Yang^{2*}

(1. College of Life Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541006, Guangxi, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, Guangxi, China; 3. Department of Medicinal Chemistry and Pharmacognosy, College of Pharmacy, University of Illinois at Chicago, Chicago 60612, IL, USA)

Abstract: From a 95% ethanol extract of *Salvia prionitis*, ten compounds were isolated by means of various chromatographic techniques including column chromatography over macroporous resin D101, MCI gel, silica gel, ODS, Sephadex

收稿日期: 2018-11-14

基金项目: 广西壮族自治区“八桂学者”专项项目; 中国科学院“西部之光”基金(人字[2018]6号); 广西科学院基本科研业务费项目(2017YJJ23006); 广西师范大学-广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所研究生联合培养基地示范建设项目 [Supported by Bagui Scholar Program of Guangxi; West Light Foundation of the Chinese Academy of Sciences([2018]6); Basic Research Fund of Guangxi Academy of Sciences(2017YJJ23006); Exemplary Construction Program of Graduate Student Joint Training Base of Guangxi Normal University-Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and Chinese Academy of Sciences]。

作者简介: 霍华珍(1993-), 女, 广西桂林人, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学, (E-mail) hhz5951@foxmail.com。

*通信作者: 于洋, 博士, 副研究员, 主要从事天然中草药的药效物质基础研究、天然先导化合物发现与优化以及核磁共振方法学的研究, (E-mail) yyu_2017@aliyun.com。

LH-20, and reversed-phase HPLC. Their structures were elucidated using spectroscopic data as 3-epi-betulinic acid(**1**), betulin(**2**), oleanic acid(**3**), 3β , 6β , 23-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid(**4**), erythrodiol(**5**), 2α , 3β , 23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid(**6**), 2α , 3β , 19α -trihydroxyurs-12-en-28-oic acid(**7**), 2α , 3α , 24-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid(**8**), 2α , 3α , 24-trihydroxyurs-12, 20(30)-dien-28-oic acid(**9**), and kaempferol-3-O-glucoside(**10**). Compound **1** was obtained from the genus of *Salvia* for the first time, and compounds **2**, **4**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10** were obtained from this plant for the first time.

Key words: *Salvia prionitis*, chemical constituents, extraction and isolation, structure identification, triterpenoids

红根草(*Salvia prionitis*)系唇形科鼠尾草属植物,主要分布在广西、广东、江西、浙江、安徽、湖南等地区,为民间常用草药。《中国植物志》亦有记载:“广西用全草入药,主治菌痢、腹泻、腹痛、感冒”(中国科学院中国植物志编委会,1977)。目前,国内外学者已从红根草中分离得到二萜、生物碱、植物甾醇类化合物等多种成分,其中二萜类化合物为其主要成分(Chang et al., 2005; Li et al., 2013),且一些二萜如红根草邻醌具有抗肿瘤的生物活性(Li et al., 2013)。为了更全面地了解红根草的化学成分以及寻找更多具有生物活性的化合物,本课题组从红根草的95%乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分分离得到10个化合物(图1)。其中,化合物**1**为首次从鼠尾草属植物中分离得到,化合物**2**、**4**、**5**、**6**、**7**、**8**、**9**、**10**为首次从红根草中分离得到。

1 材料与仪器

仪器:Avance 500 MHz 超导核磁共振波谱仪, TMS 为内标(瑞士 Bruker 公司);LCMS-IT-TOF 液相色谱质谱联用仪(日本岛津公司);半制备液相色谱仪(北京赛谱锐思公司);YMC-Pack ODS-A 制备 HPLC 色谱柱(250 mm × 10 mm, S-5 μ m, 日本 YMC 公司);薄层色谱硅胶 GF₂₅₄及柱层析硅胶(青岛海洋化工厂);D101 大孔吸附树脂(天津市海光化工有限公司);反相十八烷基硅烷键合硅胶 ODS(日本 YMC 公司);MCI gel CHP20P(日本三菱化学控股株式会社);Sephadex LH-20(瑞士 GE healthcare Bio-sciences AB 公司);高效液相所用试剂为色谱纯,其他所用试剂均为分析纯,水为纯净水。

材料:红根草药材购自广西桂林六合路山边药材市场 25 号桂林百合堂生物科技公司(2016 年 11 月),经广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所唐辉研究员鉴定为唇形科鼠尾草属红根草(*Salvia prionitis*)。标本(编号 20161114-1)存放于广西植物功能物质研究与利用重点实验室。

2 提取与分离

将干燥的红根草(全草)11.6 kg 进行粉碎,用 95%乙醇室温浸泡提取 3 次,每次 5 d。提取液减压浓缩得到浸膏 325.4 g。提取浸膏加水悬浮用乙酸乙酯反复萃取 3 次,萃取液浓缩得到浸膏 215.5 g。将萃取浸膏进一步经大孔吸附树脂柱色谱分离,用 30%乙醇,50%乙醇,80%乙醇和 95%乙醇梯度洗脱,各洗脱液分别减压浓缩后得到四个相应部分 A(4.7 g)、B(3.9 g)、C(134.2 g)、D(41.3 g)。

C 部分经 MCI 柱色谱分离,以甲醇-水(0~100%)梯度洗脱,10%为一个梯度,各梯度洗脱液分别减压浓缩后得到 11 个部分 C₁~C₁₁。C₁₀(83.4 g)经正相硅胶柱色谱分离,依次用石油醚-丙酮(100:1,50:1,20:1,10:1,8:1,5:1,3:1,2:1,1:1,0:1)梯度洗脱,TLC 检测合并组分,浓缩后得到 15 个部分 C₁₀-1~C₁₀-15。C₁₀-8(4.5 g)经 ODS 柱色谱分离,依次用甲醇-水(0~100%)梯度洗脱,TLC 检测合并组分,浓缩后得到 12 个部分 C₁₀-8-1~C₁₀-8-12。C₁₀-8-8 经反相半制备 HPLC(75% CH₃OH, 含 0.1% HCOOH)分离纯化得到化合物 **1**(24 mg),**2**(70 mg)。C₁₀-8-10 经反相半制备 HPLC(80% CH₃OH, 含 0.1% HCOOH)分离纯化得到化合物 **5**(14 mg)。C₁₀-13(3.6 g)经 ODS 柱色谱分离,依次用甲醇-水(0~100%)梯度

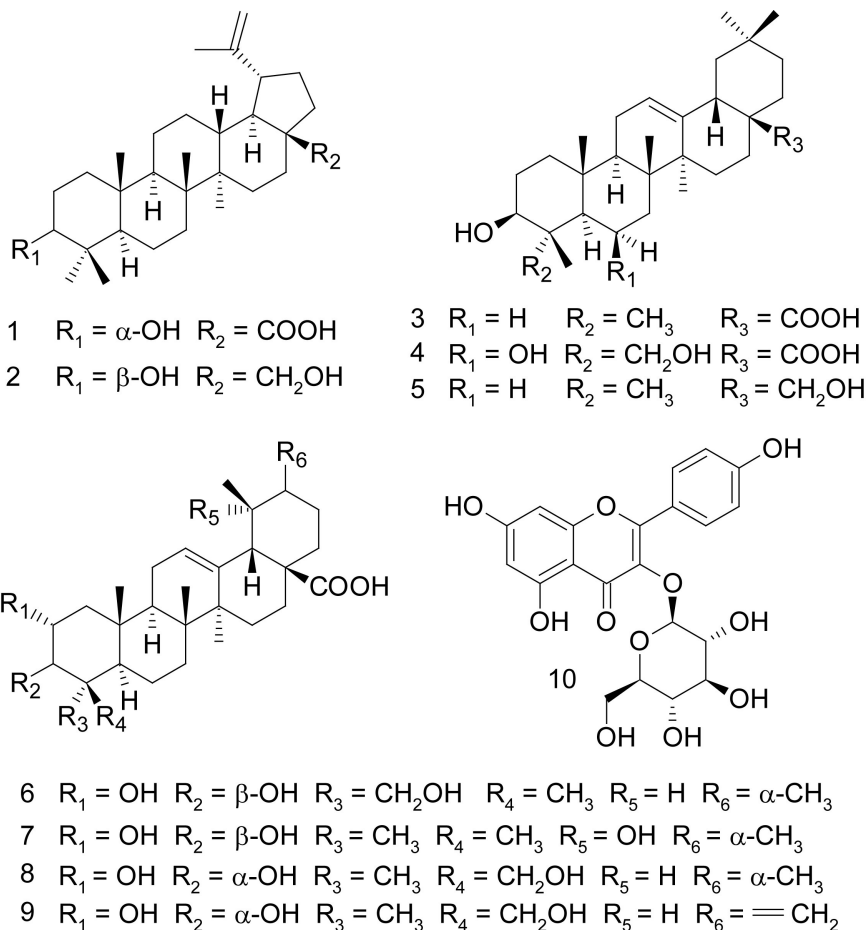


图 1 化合物结构(1~10)

Fig. 1 Structures of compounds 1-10

洗脱, TLC 检测合并组分, 减压浓缩后得到 11 个部分 $C_{10}\text{-13-1} \sim C_{10}\text{-13-11}$ 。 $C_{10}\text{-13-9}$ 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离得一混合物, 进一步经反相半制备 HPLC (82% CH_3OH , 含 0.1% HCOOH) 分离纯化得到化合物 **3** (106 mg)。 C_9 (19.7 g) 经硅胶柱色谱分离, 依次用氯仿-甲醇 (100 : 1, 50 : 1, 20 : 1, 10 : 1, 8 : 1, 5 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 0 : 1) 梯度洗脱, 各洗脱液浓缩后得到 10 个部分 $C_9\text{-1} \sim C_9\text{-10}$ 。 $C_9\text{-6}$ (2.0 g) 经 ODS 柱色谱分离, 依次用甲醇-水 (0~100%) 梯度洗脱, TLC 检测合并组分, 浓缩后得到 10 个部分 $C_9\text{-6-1} \sim C_9\text{-6-10}$ 。 $C_9\text{-6-6}$ 经反相半制备 HPLC (60% CH_3CN , 含 0.1% HCOOH) 分离纯化得到化合物 **7** (5 mg)。 $C_9\text{-8}$ (3.2 g) 经 ODS 柱色谱分离, 依次用甲醇-水 (0~

100%) 梯度洗脱, TLC 检测合并组分, 浓缩后得到 10 个部分 $C_9\text{-8-1} \sim C_9\text{-8-10}$ 。 $C_9\text{-8-5}$ 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离得一混合物, 进一步经反相半制备 HPLC (65% CH_3CN , 含 0.1% HCOOH) 分离纯化得到化合物 **9** (9 mg); $C_9\text{-8-6}$ 经反相半制备 HPLC (65% CH_3CN , 含 0.1% HCOOH) 分离纯化得到化合物 **4** (15 mg)、**6** (8 mg)、**8** (12 mg)。 C_7 (3.0 g) 经 ODS 柱色谱分离, 依次用甲醇-水 (0~100%) 梯度洗脱, TLC 检测合并组分, 浓缩后得到 12 个部分 $C_7\text{-1} \sim C_7\text{-12}$ 。 $C_7\text{-8}$ (0.2 g) 经反相半制备 HPLC (40% CH_3CN) 分离纯化得化合物 **10** (40 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z :

455.3471 [M-H]⁻ (计算相对分子质量 C₃₀H₄₇O₃, 455.3531)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.72 (1H, brs, H-29b), 4.58 (1H, brs, H-29a), 3.37 (1H, m, H-3), 1.67 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.81 (3H, s), 0.80 (3H, s); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 33.5 (C-1), 25.6 (C-2), 76.5 (C-3), 37.7 (C-4), 49.3 (C-5), 18.5 (C-6), 34.4 (C-7), 41.1 (C-8), 50.5 (C-9), 37.5 (C-10), 20.9 (C-11), 25.7 (C-12), 38.5 (C-13), 42.7 (C-14), 29.9 (C-15), 32.4 (C-16), 56.6 (C-17), 49.5 (C-18), 47.2 (C-19), 150.6 (C-20), 30.8 (C-21), 37.3 (C-22), 28.5 (C-23), 22.3 (C-24), 16.1 (C-25), 16.3 (C-26), 15.0 (C-27), 180.4 (C-28), 109.9 (C-29), 19.6 (C-30)。以上数据与文献 (卢旭然等, 2014) 报道的 3-表-白桦脂酸 (3-epi-betulinic acid) 数据一致。

化合物 2 白色针状结晶, HR-ESI-MS *m/z*: 425.3748 [M-H₂O + H]⁺ (计算相对分子质量 C₃₀H₄₈O, 425.3778)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.66 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-29b), 4.56 (1H, dd, *J* = 2.2, 1.4 Hz, H-29a), 3.77 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-28b), 3.31 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-28a), 3.16 (1H, dd, *J* = 11.4, 4.8 Hz, H-3), 1.66 (3H, s), 1.00 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.80 (3H, s), 0.73 (3H, s); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 38.9 (C-1), 27.6 (C-2), 79.2 (C-3), 39.1 (C-4), 55.5 (C-5), 18.5 (C-6), 34.5 (C-7), 41.1 (C-8), 50.6 (C-9), 37.4 (C-10), 21.1 (C-11), 25.4 (C-12), 37.5 (C-13), 42.9 (C-14), 27.3 (C-15), 29.4 (C-16), 48.0 (C-17), 49.0 (C-18), 48.0 (C-19), 150.7 (C-20), 30.0 (C-21), 34.2 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 16.3 (C-25), 16.2 (C-26), 15.0 (C-27), 60.8 (C-28), 109.9 (C-29), 19.3 (C-30)。以上数据与文献 (Wei et al., 2013) 报道的白桦脂醇 (betulin) 数据一致。

化合物 3 白色无定型粉末, HR-ESI-MS *m/z*: 455.3388 [M-H]⁻ (计算相对分子质量 C₃₀H₄₇O₃, 455.3378)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.28

(1H, t, *J* = 3.4 Hz, H-12), 3.22 (1H, dd, *J* = 11.3, 4.3 Hz, H-3), 2.82 (1H, dd, *J* = 13.8, 4.0 Hz, H-18), 1.13 (3H, s), 0.98 (3H, s), 0.93 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.90 (3H, s), 0.77 (3H, s), 0.75 (3H, s); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 38.6 (C-1), 27.4 (C-2), 79.2 (C-3), 38.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.5 (C-6), 32.8 (C-7), 39.5 (C-8), 47.8 (C-9), 37.3 (C-10), 23.6 (C-11), 122.8 (C-12), 143.8 (C-13), 41.8 (C-14), 27.9 (C-15), 23.1 (C-16), 46.6 (C-17), 41.2 (C-18), 46.0 (C-19), 30.8 (C-20), 34.0 (C-21), 32.6 (C-22), 28.3 (C-23), 15.7 (C-24), 15.5 (C-25), 17.3 (C-26), 26.1 (C-27), 183.1 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献 (Carvalho & Seita, 1992) 报道的齐墩果酸 (oleanic acid) 数据一致。

化合物 4 白色无定型粉末, HR-ESI-MS *m/z*: 487.3357 [M-H]⁻ (计算相对分子质量 C₃₀H₄₇O₅, 487.3429)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 5.28 (1H, t, *J* = 3.2 Hz, H-12), 4.39 (1H, m, H-6), 3.60 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-23b), 3.55 (1H, dd, *J* = 3.9, 11.8 Hz, H-3), 3.46 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-23a), 2.87 (1H, dd, *J* = 3.7, 13.5 Hz, H-18), 1.32 (3H, s), 1.14 (3H, s), 1.09 (3H, s), 1.06 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.91 (3H, s); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 41.7 (C-1), 27.6 (C-2), 73.8 (C-3), 44.2 (C-4), 49.4 (C-5), 68.6 (C-6), 41.2 (C-7), 39.7 (C-8), 49.3 (C-9), 37.4 (C-10), 24.5 (C-11), 123.9 (C-12), 144.5 (C-13), 43.4 (C-14), 28.8 (C-15), 24.1 (C-16), 47.7 (C-17), 42.8 (C-18), 47.2 (C-19), 31.6 (C-20), 34.9 (C-21), 33.9 (C-22), 66.7 (C-23), 14.1 (C-24), 17.7 (C-25), 18.8 (C-26), 26.5 (C-27), 182.0 (C-28), 33.6 (C-29), 24.0 (C-30)。以上数据与文献 (于泉林等, 2007) 报道的 3β, 6β, 23-三羟基-12-烯-28-齐墩果酸 (3β, 6β, 23-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid) 数据一致。

化合物 5 白色无定型粉末。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.19 (1H, t, *J* = 3.5 Hz, H-12), 3.54 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-28a), 3.21 (1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-28b), 3.22 (1H, m, H-3), 1.16

(3H, s), 0.99(3H, s), 0.94(3H, s), 0.93(3H, s), 0.88(3H, s), 0.87(3H, s), 0.78(3H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 38.8(C-1), 27.4(C-2), 79.1(C-3), 38.9(C-4), 55.4(C-5), 18.5(C-6), 32.8(C-7), 40.0(C-8), 47.8(C-9), 37.1(C-10), 23.7(C-11), 122.7(C-12), 144.3(C-13), 41.9(C-14), 25.7(C-15), 22.2(C-16), 37.1(C-17), 42.5(C-18), 46.6(C-19), 31.1(C-20), 34.3(C-21), 31.1(C-22), 28.2(C-23), 15.7(C-24), 15.7(C-25), 16.9(C-26), 26.1(C-27), 69.8(C-28), 33.3(C-29), 23.7(C-30)。以上数据与文献(陶耀武等, 2016)报道的高根二醇(erythrodiol)数据一致。

化合物 6 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 487.3341 $[\text{M-H}]^-$ (计算相对分子质量 $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_5$, 487.3429)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.24(1H, m, H-12), 3.70(1H, td, $J = 10.5, 4.5$ Hz, H-2), 3.51(1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-23b), 3.36(1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 3.27(1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-23a), 1.14(3H, s), 1.05(3H, s), 0.97(3H, m), 0.89(3H, d, $J = 6.5$ Hz), 0.85(3H, s), 0.70(3H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 48.0(C-1), 69.7(C-2), 78.2(C-3), 44.1(C-4), 48.2(C-5), 19.1(C-6), 33.6(C-7), 40.8(C-8), 48.8(C-9), 39.0(C-10), 24.5(C-11), 126.6(C-12), 139.8(C-13), 43.4(C-14), 29.2(C-15), 25.3(C-16), 48.5(C-17), 54.4(C-18), 40.4(C-19), 40.4(C-20), 31.8(C-21), 38.1(C-22), 66.3(C-23), 13.9(C-24), 17.7(C-25), 17.9(C-26), 24.1(C-27), 181.7(C-28), 17.7(C-29), 21.6(C-30)。以上数据与文献(杨勇勋等, 2013)报道的 $2\alpha, 3\beta, 23$ -三羟基-12-烯-28-乌苏酸($2\alpha, 3\beta, 23$ -trihydroxyurs-12-en-28-oic acid)数据一致。

化合物 7 白色无定型粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.60(1H, m, H-12), 4.12(1H, td, $J = 9.3, 3.0$ Hz, H-2), 3.41(1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-3), 3.07(1H, s, H-18), 1.73(3H, s), 1.45(3H, s), 1.29(3H, s), 1.14(3H, d, $J = 7.0$ Hz), 1.13(3H, s), 1.10(3H, s), 1.03(3H,

s); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 48.0(C-1), 68.7(C-2), 83.9(C-3), 40.0(C-4), 56.1(C-5), 19.1(C-6), 33.6(C-7), 40.6(C-8), 47.9(C-9), 38.6(C-10), 24.2(C-11), 128.3(C-12), 140.3(C-13), 42.3(C-14), 29.4(C-15), 26.5(C-16), 48.4(C-17), 54.7(C-18), 72.8(C-19), 42.5(C-20), 27.0(C-21), 38.6(C-22), 29.4(C-23), 17.7(C-24), 17.0(C-25), 17.4(C-26), 24.8(C-27), 180.8(C-28), 27.2(C-29), 16.9(C-30)。以上数据与文献(刘普等, 2006)报道的 $2\alpha, 3\beta, 19\alpha$ -三羟基-12-烯-28-乌苏酸($2\alpha, 3\beta, 19\alpha$ -trihydroxyurs-12-en-28-oic acid)数据一致。

化合物 8 白色无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 487.3366 $[\text{M-H}]^-$ (计算相对分子质量 $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_5$, 487.3429)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.23(1H, m, H-12), 3.91(1H, dt, $J = 11.9, 2.4$ Hz, H-2), 3.75(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 3.65(1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-24b), 3.38(1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-24a), 1.14(3H, s), 1.09(3H, s), 0.97(3H, s), 0.96(3H, m), 0.89(3H, d, $J = 6.4$ Hz), 0.82(3H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 42.7(C-1), 67.0(C-2), 74.6(C-3), 45.4(C-4), 49.9(C-5), 19.3(C-6), 34.5(C-7), 40.9(C-8), 48.7(C-9), 39.1(C-10), 24.5(C-11), 126.7(C-12), 139.7(C-13), 43.3(C-14), 29.2(C-15), 25.3(C-16), 48.5(C-17), 54.4(C-18), 40.4(C-19), 40.4(C-20), 31.8(C-21), 38.1(C-22), 23.1(C-23), 65.8(C-24), 17.4(C-25), 17.6(C-26), 24.1(C-27), 181.9(C-28), 17.7(C-29), 21.6(C-30)。以上数据与文献(Liu et al., 2014)报道的 $2\alpha, 3\alpha, 24$ -三羟基-12-烯-28-乌苏酸($2\alpha, 3\alpha, 24$ -trihydroxyurs-12-en-28-oic acid)数据一致。

化合物 9 白色无定型粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.26(1H, m, H-12), 4.68(1H, s, H-30b), 4.63(1H, s, H-30a), 3.91(1H, dt, $J = 11.6, 3.0$ Hz, H-2), 3.75(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 3.65(1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-24b), 3.39(1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-24a), 1.19(3H, s), 1.09(3H, s), 1.01(3H, d, $J = 6.4$ Hz),

0.97(3H, s), 0.82(3H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 42.7(C-1), 67.0(C-2), 74.6(C-3), 45.4(C-4), 49.9(C-5), 19.3(C-6), 34.5(C-7), 40.9(C-8), 48.7(C-9), 39.2(C-10), 24.6(C-11), 126.9(C-12), 139.5(C-13), 43.4(C-14), 29.2(C-15), 25.4(C-16), 49.2(C-17), 56.6(C-18), 38.6(C-19), 154.6(C-20), 33.4(C-21), 40.5(C-22), 23.1(C-23), 65.8(C-24), 17.4(C-25), 17.7(C-26), 24.0(C-27), 181.1(C-28), 16.8(C-29), 105.2(C-30)。以上数据与文献(董婧婧等, 2011)报道的 2α , 3α , 24-三羟基-12, 20(30)-二烯-28-乌苏酸(2α , 3α , 24-trihydroxyurs-12, 20(30)-dien-28-oic acid)数据一致。

化合物 **10** 黄色针状结晶, HR-ESI-MS m/z : 449.1133 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算相对分子质量 $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_{11}$, 449.1078)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.04(1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2'), 6.87(1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3'), 6.87(1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 8.04(1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6'), 6.36(1H, s, H-8), 6.17(1H, s, H-6), 5.24(1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1''), 3.70(1H, dd, $J = 11.8, 1.9$ Hz, H-6''a), 3.54(1H, dd, $J = 11.8, 5.4$ Hz, H-6''b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 158.4(C-2), 135.5(C-3), 179.4(C-4), 163.0(C-5), 99.9(C-6), 166.0(C-7), 94.8(C-8), 159.0(C-9), 105.7(C-10), 122.7(C-1'), 132.3(C-2'), 116.0(C-3'), 161.5(C-4'), 116.0(C-5'), 132.3(C-6'), 104.2(C-1''), 75.7(C-2''), 78.0(C-3''), 71.3(C-4''), 78.3(C-5''), 62.6(C-6'')。以上数据与文献(马彦梅等, 2009)报道的山奈酚-3-*O*-葡萄糖苷(kaempferol-3-*O*-glucoside)数据一致。

4 讨论

目前红根草主要用于中药复方制剂,如复方红根草胶囊、复方红根草片等,具有清热解毒、利咽消痈等功效(曾荣等, 2006)。中国科学院上海药物研究所从红根草中提取分离,再经结构修饰优化得到一个全新的化合物沙尔威辛(salvicine),具有显著的体内外抗肿瘤活性(罗志国和冯奉仪,

2005)。本研究从红根草中进行分离共得到了 10 个化合物,其中化合物 **1** 为首次从鼠尾草属植物中分离得到,化合物 **2**、**4**、**5**、**6**、**7**、**8**、**9**、**10** 为首次从该植物中分离得到。这些分离得到的化合物多为五环三萜类化合物,结构类型主要包括羽扇豆烷型、齐墩果烷型、乌苏烷型。五环三萜类化合物在植物体中种类较多,资源较为丰富。大量研究表明,五环三萜类化合物药理特性显著,具有抗炎、抗肿瘤等活性(李宏杨等, 2009)。如 3-表-白桦脂酸(**1**)具有抗炎作用(Reyes et al., 2006);白桦脂醇(**2**)具有抗肿瘤(宋添添等, 2014)、抗菌、抗病毒(袁秋萍等, 2013)作用;齐墩果酸(**3**)具有抗肿瘤作用(张明发等, 2017)。这些五环三萜类化合物的抗炎、抗菌作用与红根草的药用功效相符合,因此这些五环三萜类化合物的发现不仅丰富了红根草的化学成分,而且为药用植物红根草的进一步研究提供了科学依据。

参考文献:

- CARVALHO LM, SEITA J, 1993. A new oleanolic acid derivative from *Securinega tinctoria* [J]. *Plant Med*, 59(4): 369-372.
- CHANG J, XU J, LI M, et al., 2005. Novel cytotoxic seco-abietane rearranged diterpenoids from *Salvia prionitis* [J]. *Planta Med*, 71(9): 861-866.
- DONG JJ, WANG DC, LI YS, et al., 2011. Chemical constituents of *Rabdosia japonica* var. *glaucocalyx* [J]. *Lishizhen Med Mat Med Res*, 22(10): 2346-2348. [董婧婧, 王大成, 李玉山, 等, 2011. 蓝萼香茶菜化学成分的研究 [J]. *时珍国医国药*, 22(10): 2346-2348.]
- Editorial Committee of the Flora of China of Chinese Academy of Sciences, 1977. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* [M]. Beijing: Science Press, 66: 151-152. [中国科学院中国植物志编委会, 1977. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 66: 151-152.]
- LIU QY, CHEN YS, WANG F, et al., 2014. Chemical of *Vitex trifolia* [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 39(11): 2024-2028.
- LIU P, DUAN HQ, PAN Q, et al., 2006. Triterpenes from herb of *Potentilla chinensis* [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 31(22): 1875-1879. [刘普, 段宏泉, 潘勤, 等, 2006. 委陵菜三萜成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 31(22): 1875-1879.]
- LI MH, LI QQ, ZHANG CH, et al., 2013. An ethnopharmacological investigation of medicinal *Salvia* plants (Lamiaceae) in China [J]. *Acta Pharm Sin B*, 3(4): 273-280.
- LI HY, LIU GM, LIU F, et al., 2009. Research of ursolic acid and similar pentacyclic triterpenoid [J]. *J Hunan Univ Tech*

- nol, 23(5): 18-21. [李宏杨, 刘国民, 刘飞, 等, 2009. 熊果酸及五环三萜同类物的研究进展 [J]. 湖南工业大学学报, 23(5): 18-21.]
- LU XR, LIU S, WANG MY, et al., 2014. Triterpenoids from *Stantonia obovatifoliola* Hayata subsp. *intermedia* stems [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 39(23): 4629-4636. [卢旭然, 刘烁, 王满元, 等, 2014. 五指那藤三萜类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 39(23): 4629-4636.]
- LUO ZG, FENG FY, 2005. Preclinical study for anticancer drug salvicine, a new topoisomerase II inhibitor [J]. *Chin J New Drugs*, 14(2): 140-142. [罗志国, 冯奉仪, 2005. 新型抗肿瘤药物拓扑异构酶II抑制剂沙尔威辛的临床前研究 [J]. 中国新药杂志, 14(2): 140-142.]
- MA YM, ZHOU WM, LI BQ, 2009. Flavonoids in *Oxytropis latibracteata* Jurtz. [J]. *J NW For Univ*, 24(1): 140-141. [马彦梅, 周文明, 李炳奇, 2009. 宽苞棘豆黄酮类化学成分的研究 [J]. 西北林学院学报, 24(1): 140-141.]
- REYES CP, NÚÑEZ MJ, JIMÉNEZ IA, et al., 2006. Activity of lupane triterpenoids from *Maytenus* species as inhibitors of nitric oxide and prostaglandin E₂ [J]. *Bioorg Med Chem*, 14(5): 1573-1579.
- SONG TT, MOU Y, ZHANG GY, 2014. Anti-tumor effects of betulin and its mechanism *in vivo* [J]. *World Chin Med*, 9(7): 916-918, 922. [宋添添, 牟琰, 张桂英, 2014. 白桦脂醇的体内抗肿瘤作用及机制 [J]. 世界中医药, 9(7): 916-918, 922.]
- TAO YW, TIAN Y, XU WD, et al., 2016. Terpenoids from *Euphorbia micractina* [J]. *Acta Pharm Sin*, 51(3): 411-419. [陶耀武, 田冶, 许文东, 等, 2016. 甘青大戟中的萜类化学成分 [J]. 药学学报, 51(3): 411-419.]
- WEI XH, YANG SJ, LIANG N, et al., 2013. Chemical constituents of *Caesalpinia decapetala* (Roth) Alston [J]. *Molecules*, 18(1): 1325-1336.
- YU QL, GAO WY, ZHANG YW, et al., 2007. Studies on chemical constituents in herb of *Centella asiatica* [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 32(12): 1182-1184. [于泉林, 高文远, 张彦文, 等, 2007. 积雪草化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 32(12): 1182-1184.]
- YANG YX, YAN YM, TAO M, et al., 2013. Chemical constituents from leaves of *Rhododendron rubiginosum* var. *rubiginosum* [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 38(6): 839-843. [杨勇勋, 晏永明, 陶明, 等, 2013. 红棕杜鹃(原变种)叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 38(6): 839-843.]
- YUAN QP, CHEN J, NI TT, 2013. Study of the betulin application in meat products [J]. *Food Ind*, 34(11): 78-80. [袁秋萍, 陈劼, 倪婷婷, 2013. 白桦脂醇在肉制品中的应用研究 [J]. 食品工业, 34(11): 78-80.]
- ZHANG MF, SHEN YQ, 2017. Research progress on vascular pharmacologic effects of oleanolic and ursolic acids [J]. *Drug Eval Res*, 40(10): 1510-1519. [张明发, 沈雅琴, 2017. 熊果酸和齐墩果酸的血管药理作用研究进展 [J]. 药物评价研究, 40(10): 1510-1519.]
- ZENG R, YAN M, LIU JC, 2006. Determination of andrographolide and dehydrated andrographolide in compound rhizome capsules through HPLC [J]. *J Trad Chin Med Univ Hunan*, 26(4): 25-26, 28. [曾嵘, 阎敏, 刘建存, 2006. HPLC测定复方红根草胶囊中穿心莲内酯和脱水穿心莲内酯含量 [J]. 湖南中医学院学报, 26(4): 25-26, 28.]