

# 布依药野苏麻的二萜类化学成分研究<sup>△</sup>

李继新\*,叶江海,邹娟,潘炉台,张敬杰<sup>#</sup>(贵州中医药大学药学院,贵阳 550025)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2020)20-2458-04

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2020.20.05

**摘要** 目的:对布依药野苏麻的二萜类成分进行研究,为其资源开发利用提供参考。方法:采用硅胶柱、Sehadex LH-20凝胶柱、MCI柱等对野苏麻的95%甲醇提取物进行分离纯化,通过波谱分析(质谱、氢谱、碳谱)技术鉴定所得化合物的结构,并与民间混用苗药“喔嘎良”的活性成分进行比对。结果与结论:从野苏麻中分离鉴定出10个二萜类化合物,分别为细锥香茶菜乙素(化合物I)、大锥香茶菜乙素(化合物II)、细锥香茶菜甲素(化合物III)、Enanderianin N(化合物IV)、细锥香茶菜丁素(化合物V)、大锥香茶菜甲素(化合物VI)、线纹香茶菜酸(化合物VII)、Rubesanolide D(化合物VIII)、Excisanin D(化合物IX)、Excisanin K(化合物X),其中化合物VII、IX、X均为首次从该植物中分离得到;化合物VII(线纹香茶菜酸)为布依药野苏麻与苗药“喔嘎良”中共同含有的活性成分。

**关键词** 布依药;野苏麻;二萜类;化学成分;鉴定

## Study on Chemical Constituents of Diterpenoids from Buyi Medicine *Isodon coetsa*

LI Jixin, YE Jianghai, ZOU Juan, PAN Lutai, ZHANG Jingjie (School of Pharmacy, Guizhou University of TCM, Guiyang 550025, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To study the chemical constituents of diterpenoids from Buyi medicine *Isodon coetsa*, and to provide reference for the development and utilization of the medicinal resources. METHODS: The 95% methanol extract of Buyi medicine *I. coetsa* were isolated and purified with silica gel column, Sehadex LH-20 gel column and MCI column. The structures of the compounds were obtained by spectral analysis (mass spectrum, hydrogen spectrum and carbon spectrum), and then compared with active components of Miao medicine “*Isodon flavidus*”. RESULTS & CONCLUSIONS: Ten diterpenoids were obtained from *I. coetsa*, including rabdocoetsin B (I), megathgrin B (II), rabdocoetsin A (III), enanderianin N (IV), rabdocoetsin D (V), megathyrin A (VI), lophanic acid (VII), rubesanolide D (VIII), excisanin D (IX), excisanin K (X). The compounds VII, IX and X were isolated from this specie for the first time. Compound VII (lophanic acid) is a common active component in the Buyi medicine *I. coetsa* and Miao medicine “*I. flavidus*”.

**KEYWORDS** Buyi medicine; *Isodon coetsa*; Diterpenoids; Chemical constituents; Identification

布依药野苏麻为唇形科香茶菜属植物细锥香茶菜 *Isodon coetsa* (Buch.-Ham. ex D. Don) Hara. 的地上部分,原植物主要分布于我国贵州、广西、云南、四川等地区<sup>[1]</sup>。据《新华本草纲要》记载,野苏麻味苦辛,性微温,具有解表散寒、除风温的功效<sup>[2]</sup>。本课题组于2013年8月在黔东南地区进行苗族传统医药文化调研中发现了一种用于治疗脚癣病的苗药(苗语名:喔嘎良),来源于唇形科香茶菜属植物淡黄香茶菜 *Isodon flavidus* (Hand.-Mazz.) Hara., 通过成分分析发现其中含量较高的二萜类成分线纹香茶菜酸(Lophanic acid),并首次明确该成分为喔嘎

良治疗脚癣病的物质基础<sup>[3]</sup>。2017年10月,本课题组在随后的植物资源调查中发现,贵州开阳地区的布依族群众常将淡黄香茶菜与同属植物细锥香茶菜混用,两种植物均俗称为“野苏麻”,除了将其用于治疗脚癣外还用于治疗蚊虫叮咬和无名肿毒。本研究基于民族植物学调研结果和香茶菜属植物研究经验(该属植物中的贝壳烷型、松香烷型、海松烷型二萜类成分是其特征性成分及主要生物活性成分)<sup>[4]</sup>,运用液质联用(LC-MS)技术导向分离野苏麻的特征性二萜类成分,借助核磁共振(NMR)和质谱(MS)等波谱技术对上述二萜类成分进行结构鉴定,并与前期对苗药喔嘎良的成分研究结果相比对,以期验证两种植物在布依族民间同作为“野苏麻”混用的物质基础,并为布依药野苏麻资源的开发利用提供科学依据。

## 1 材料

### 1.1 仪器

ECX-500 500MHz 型超导 NMR 仪(日本 JEOL 公

<sup>△</sup> 基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.81760772);贵州省科技计划项目(No.黔科合 LH 字[2016]7114号);贵州省一流学科建设项子课题(No.GNYL[2017]008号)

\* 实验师,硕士。研究方向:民族植物学及活性成分。电话:0851-88233089。E-mail:lijixinmylove@yeah.net

<sup>#</sup> 通信作者:教授,硕士生导师。研究方向:中药、民族药资源及活性成分。电话:0851-88233089。E-mail:zjj523@126.com

司); Thermo U3000型超高效液相色谱系统, 配备二元泵、自动进样器、柱温箱、二极管阵列检测器(DAD)和在线分析软件等(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Bruker Compact 型四极杆-飞行时间 MS 仪(德国 Bruker 公司); 1100 型分析和半制备高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司); R-215 型旋转蒸发器(瑞士 Buchi 公司); WFH-308B 型三色紫外分析仪(上海精科实业有限公司); AE240 型十万分之一电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 填料(40~70  $\mu\text{m}$ , 瑞士 Pharmacia & Upjohn 公司); MCI 填料(75~150  $\mu\text{m}$ , 日本 Mitsubishi Chemical 公司)。

## 1.2 试剂

薄层色谱(GF254)制备用硅胶、柱层析色谱制备用硅胶(100~200、200~300 目)均购自青岛海洋化工有限公司; 氘代试剂(宁波旋光医药科技有限公司); 其余试剂均为分析纯和工业用试剂(天津化学试剂有限公司); 水为纯净水(杭州娃哈哈集团有限公司)。

## 1.3 药材

野苏麻药材于 2018 年 9 月采自贵阳市开阳县, 经贵州中医药大学药学院赵俊华教授鉴定为唇形科香茶菜属植物细锥香茶菜 *I. coetsa* (Buch.-Ham. ex D. Don) Hara. 的地上部分。植物标本存放于贵州中医药大学贵州省苗医药重点实验室(凭证标本号: GY20150701)。

## 2 方法与结果

### 2.1 化合物提取分离

取自然干燥野苏麻药材 8.5 kg, 粉碎成粗粉(60~80 目), 加入 8 倍量(L/kg) 95% 甲醇冷浸提取, 每次提取 4 d, 共提取 4 次; 合并提取液, 减压浓缩, 得提取物 467 g。将该提取物缓慢分散于 1.3 L 水中使成混悬液, 加入 3 倍量乙酸乙酯萃取, 共萃取 3 次。对水层和萃取层进行溶剂回收, 分别得乙酸乙酯部位 211 g、水部位 238 g。通过超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(UHPLC-Q-TOF-MS<sup>2</sup>) 技术<sup>[4]</sup> 分析, 结果显示二萜类成分主要富集于乙酸乙酯部位。

取乙酸乙酯部位与硅胶(100~200 目) 500 g 拌样, 采用硅胶柱(200~300 目) 层析, 以二氯甲烷-乙酸乙酯(10:1、8:1、4:1、6:4、1:1, V/V) 梯度洗脱, 经薄层色谱法(TLC) 以 GF<sub>254</sub> 薄层板进行检测后合并, 得 Fr.A~F 共 6 组流分。经 UHPLC-Q-TOF-MS<sup>2</sup> 技术分析显示, 流分 Fr.A(21.3 g) 中主要为色素、脂肪酸和酚类等低极性成分(分子量小于 200); 流分 Fr.F(37.4 g) 中主要为三萜和苷类成分(分子量大于 500), 故未对这 2 组流分进行系统分离。取流分 Fr.B(33.8 g), 经硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯(10:1→1:1, V/V) 梯度洗脱, 经 TLC 检测后合并, 用甲醇重结晶后, 得化合物 I (893.2 g); 将 Fr.B 余下部

分合并入 Fr.C(18.7 g), 经 MCI 柱脱色后, 采用硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯(10:1→1:1, V/V) 反复梯度洗脱, 用甲醇重结晶后, 得化合物 II (126.3 mg)、III (42.2 mg), 经 Sephadex LH-20 柱层析, 以甲醇洗脱并重结晶后, 得化合物 IV (86.7 mg)。取流分 Fr.D(43.1 g), 经硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮(10:1→7:3, V/V) 梯度洗脱, 经 Sephadex LH-20 柱层析, 以甲醇洗脱并重结晶后, 得化合物 V (35.9 mg)、VI (18.2 mg)。取流分 Fr.E(18.1 g), 经 MCI 柱层析, 以甲醇-水(3:7→9:1, V/V) 梯度洗脱后, 经 TLC 检测后合并, 得 Fr.E.1~E.3 共 3 个流分, 其中 Fr.E.2(7.4 g) 用甲醇重结晶得化合物 VII (1.4 g); 剩余母液过滤后与 Fr.E.1(6.3 g) 合并, 通过硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮(10:1→7:3, V/V) 梯度洗脱, 然后使用 Sephadex LH-20 柱层析, 以甲醇洗脱, 再用石油醚-乙酸乙酯(9:1→8:2, V/V) 梯度洗脱, 用甲醇重结晶得化合物 VIII (28.8 mg); 剩余部分与 Fr.E.3(4.8 g) 合并, 经硅胶柱层析, 以二氯甲烷-乙酸乙酯(20:1→4:1, V/V) 梯度洗脱, 经 Sephadex LH-20 柱层析, 以甲醇洗脱, 再经半制备高效液相色谱分离(75% 甲醇洗脱)、甲醇重结晶后, 得化合物 IX (7.8 mg)、X (10.6 mg)。

### 2.2 化合物的结构鉴定

化合物 I: 白色块晶(甲醇)。EI-MS:  $m/z$  391[M+H]<sup>+</sup>, 分子式: C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.27、5.44(each 1H, brs, H<sub>2</sub>-17), 5.28(1H, brs, H-14 $\alpha$ ), 4.78(1H, dd,  $J=10.8$ 、5.0 Hz, H-1 $\beta$ ), 4.57、4.47(each 1H, d,  $J=9.9$  Hz, H<sub>2</sub>-20), 1.98(3H, s, OAc), 1.12、0.83(each 3H, s, Me-18, 19)。<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 76.0(C-1), 25.2(C-2), 37.9(C-3), 33.7(C-4), 48.6(C-5), 30.5(C-6), 97.9(C-7), 58.8(C-8), 52.7(C-9), 39.3(C-10), 18.2(C-11), 32.1(C-12), 42.5(C-13), 73.3(C-14), 203.0(C-15), 151.2(C-16), 118.7(C-17), 31.5(C-18), 21.7(C-19), 63.9(C-20), 170.2、20.4(OAc)。以上数据与文献报道<sup>[4]</sup> 基本一致, 故鉴定化合物 I 为细锥香茶菜乙素(Rabdocoetsin B)。

化合物 II: 无色块状晶体(甲醇)。EI-MS:  $m/z$  351[M+H]<sup>+</sup>, 分子式: C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.05、4.99(each 1H, brs, H<sub>2</sub>-17), 4.24(1H, q, H-11), 4.21、4.14(each 1H, dd,  $J=9.8$ 、5.7 Hz, H-20), 3.68(1H, dd,  $J=11.1$ 、5.9 Hz, H-1 $\beta$ ), 1.07(3H, s, Me-19), 0.81(3H, s, Me-18)。<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 75.0(C-1), 28.4(C-2), 40.2(C-3), 33.9(C-4), 48.6(C-5), 34.9(C-6), 97.3(C-7), 54.2(C-8), 51.0(C-9), 41.8(C-10), 64.1(C-11), 42.7(C-12), 37.2(C-13), 26.5(C-14), 75.7(C-15), 163.1(C-16), 107.8(C-17), 32.2(C-18), 21.6(C-19), 65.1(C-20)。以上数据与文献报道<sup>[5]</sup> 基本一致,

故鉴定化合物 II 为大锥香茶菜乙素 (Megathgrin B)。

化合物 III: 白色粉末 (甲醇)。EI-MS:  $m/z$  349[M+H]<sup>+</sup>, 分子式: C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.76、5.32 (each 1H, brs, H<sub>2</sub>-17), 4.39 (1H, q, H-11  $\alpha$ ), 4.21、4.20 (each 1H, d,  $J=9.8$  Hz, H<sub>2</sub>-20), 3.66 (1H, dd,  $J=11.4$ 、4.8 Hz, H-1 $\beta$ ), 1.10 (3H, s, Me-18), 0.86 (3H, s, Me-19)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 74.5 (C-1), 28.3 (C-2), 39.6 (C-3), 34.9 (C-4), 49.3 (C-5), 32.2 (C-6), 96.6 (C-7), 57.8 (C-8), 57.8 (C-9), 42.7 (C-10), 64.2 (C-11), 40.0 (C-12), 34.9 (C-13), 28.3 (C-14), 206.2 (C-15), 155.0 (C-16), 114.9 (C-17), 32.1 (C-18), 21.2 (C-19), 65.4 (C-20)。以上数据与文献报道<sup>[9]</sup>基本一致, 故鉴定化合物 III 为细锥香茶菜甲素 (Rabdocoetsin A)。

化合物 IV: 白色块状结晶 (甲醇)。EI-MS:  $m/z$  393 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式: C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.14、5.10 (each 1H, brs, H<sub>2</sub>-17), 4.74 (1H, brs, H-14 $\alpha$ ), 4.60 (1H, dd,  $J=11.5$ 、5.4 Hz, H-1 $\beta$ ), 2.45 (1H, brd,  $J=9.5$  Hz, H-6 $\beta$ ), 1.92 (3H, s, OAc), 1.30 (3H, s, Me-19), 0.82 (3H, s, Me-18)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 78.2 (C-1), 26.4 (C-2), 39.2 (C-3), 34.7 (C-4), 49.2 (C-5), 34.0 (C-6), 100.2 (C-7), 54.4 (C-8), 46.2 (C-9), 39.9 (C-10), 17.8 (C-11), 33.6 (C-12), 46.7 (C-13), 76.0 (C-14), 73.5 (C-15), 162.2 (C-16), 110.4 (C-17), 32.1 (C-18), 21.7 (C-19), 65.4 (C-20), 172.2、21.1 (OAc)。以上数据与文献报道<sup>[7]</sup>基本一致, 故鉴定化合物 IV 为 Enanderianin N。

化合物 V: 白色针晶 (甲醇)。EI-MS:  $m/z$  391[M+H]<sup>+</sup>, 分子式: C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.41 (1H, d,  $J=8.8$  Hz, 1 $\alpha$ -OH), 5.74、5.29 (each 1H, brs, H<sub>2</sub>-17), 4.20 (1H, dd,  $J=10.7$ 、2.4 Hz, H-20 $\alpha$ ), 4.15 (1H, dd,  $J=10.7$ 、2.4 Hz, H-20 $\beta$ ), 3.60 (1H, dd,  $J=10.5$ 、6.2 Hz, H-1 $\beta$ ), 1.98 (3H, s, OAc), 1.06 (3H, s, Me-19), 0.84 (3H, s, Me-18)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 73.4 (C-1), 32.2 (C-2), 39.6 (C-3), 34.9 (C-4), 49.8 (C-5), 29.7 (C-6), 96.7 (C-7), 57.5 (C-8), 55.1 (C-9), 42.3 (C-10), 68.6 (C-11), 37.2 (C-12), 34.9 (C-13), 27.9 (C-14), 206.8 (C-15), 154.7 (C-16), 114.8 (C-17), 32.1 (C-18), 20.7 (C-19), 65.7 (C-20), 172.6、21.4 (OAc)。以上数据与文献报道<sup>[8]</sup>基本一致, 故鉴定化合物 V 为细锥香茶菜丁素 (Rabdocoetsin D)。

化合物 VI: 无色针晶 (甲醇)。EI-MS:  $m/z$  349[M+H]<sup>+</sup>, 分子式: C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.97、5.41 (each 1H, brs, H<sub>2</sub>-17), 4.88 (1H, s, H-14), 4.26、4.18 (2H, d,  $J=10.2$  Hz, H<sub>2</sub>-20), 3.39 (1H, t,  $J=12.1$ 、3.4 Hz, H-1 $\beta$ ), 3.00 (1H, dd,  $J=13.5$ 、11.8 Hz, H-6 $\beta$ ), 2.90

(1H, d,  $J=9.1$  Hz, H-13), 1.10 (3H, s, Me-19), 0.86 (3H, s, Me-18)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 74.3 (C-1), 30.4 (C-2), 39.5 (C-3), 34.7 (C-4), 49.5 (C-5), 32.6 (C-6), 99.0 (C-7), 60.2 (C-8), 55.1 (C-9), 41.9 (C-10), 20.8 (C-11), 32.0 (C-12), 44.0 (C-13), 74.1 (C-14), 204.9 (C-15), 153.4 (C-16), 117.4 (C-17), 32.0 (C-18), 20.8 (C-19), 64.9 (C-20)。以上数据与文献报道<sup>[9]</sup>基本一致, 故鉴定化合物 VI 为大锥香茶菜甲素 (Megathyrin A)。

化合物 VII: 无色针状结晶 (甲醇)。EI-MS:  $m/z$  321 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式: C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 Hz)  $\delta$ : 2.50 (1H, dd,  $J=12.5$ 、2.8 Hz, H-12), 0.92 (3H, overlap, H-16), 0.90 (3H, overlap, H-17), 0.89 (3H, overlap, H-19), 0.79 (3H, overlap, H-18)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 36.5 (C-1), 20.2 (C-2), 42.1 (C-3), 34.6 (C-4), 52.1 (C-5), 18.3 (C-6), 32.6 (C-7), 129.7 (C-8), 130.0 (C-9), 48.4 (C-10), 21.1 (C-11), 33.7 (C-12), 72.7 (C-13), 40.2 (C-14), 34.1 (C-15), 17.0 (C-16), 16.8 (C-17), 31.5 (C-18), 20.2 (C-19), 180.2 (C-20)。以上数据与文献报道<sup>[10]</sup>基本一致, 故鉴定化合物 VII 为线纹香茶菜酸。

化合物 VIII: 无色晶体 (甲醇)。EI-MS:  $m/z$  319[M+H]<sup>+</sup>, 分子式: C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.28 (1H, brs, H-14), 1.04 (3H, d,  $J=6.8$  Hz, H-16), 1.03 (3H, d,  $J=6.8$  Hz, H-17), 0.92 (3H, s, H-18), 0.91 (3H, s, H-19)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 24.7 (C-1), 18.1 (C-2), 41.2 (C-3), 33.4 (C-4), 41.4 (C-5), 19.8 (C-6), 28.8 (C-7), 81.1 (C-8), 75.1 (C-9), 51.8 (C-10), 26.6 (C-11), 22.2 (C-12), 150.7 (C-13), 117.7 (C-14), 34.7 (C-15), 20.2 (C-16), 20.7 (C-17), 32.1 (C-18), 20.0 (C-19), 178.8 (C-20)。以上数据与文献报道<sup>[11]</sup>基本一致, 故鉴定化合物 VIII 为 Rubesanolide D。

化合物 IX: 白色片状晶体。EI-MS:  $m/z$  393[M+H]<sup>+</sup>, 分子式: C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 600 Hz)  $\delta$ : 6.09 (1H, d,  $J=1.4$  Hz, H-17 $\alpha$ ), 5.41 (1H, d,  $J=1.2$  Hz, 1H, H-17 $\beta$ ), 4.93 (d,  $J=1.5$  Hz, H-14), 3.34 (1H, p,  $J=1.6$  Hz, H-13), 1.55 (1H, s, H-OAc), 1.24 (3H, s, H-20), 1.04 (3H, s, Me-19)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 81.3 (C-1), 30.0 (C-2), 35.0 (C-3), 37.9 (C-4), 48.0 (C-5), 29.9 (C-6), 75.6 (C-7), 62.8 (C-8), 57.4 (C-9), 46.2 (C-10), 20.8 (C-11), 32.5 (C-12), 53.5 (C-13), 76.7 (C-14), 209.3 (C-15), 150.1 (C-16), 117.2 (C-17), 67.9 (C-18), 20.6 (C-19), 15.4 (C-20), 173.0、27.7 (OAc)。以上数据与文献报道<sup>[12]</sup>基本一致, 故鉴定化合物 IX 为 Excisanin D。

化合物 X: 白色片状晶体 (甲醇)。EI-MS:  $m/z$  373 [M+Na]<sup>+</sup>, 分子式: C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 600 Hz)



$\delta$ : 6.09 (1H, s, H-17), 5.40 (1H, s, H-17), 4.92 (1H, s, H-7), 3.76~3.63 (1H, m, H-18), 3.44 (1H, d,  $J=11.1$  Hz, H-1), 3.32~3.26 (1H, m, H-18), 2.19~2.00 (2H, m, H-2, 6), 1.91~1.67 (2H, m, H-11), 1.22 (3H, d,  $J=1.9$  Hz, H-20), 1.04~1.00 (3H, m, Me-19)。  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 81.6 (C-1), 30.0 (C-2), 34.5 (C-3), 39.5

(C-4), 48.0 (C-5), 29.9 (C-6), 75.8 (C-7), 62.9 (C-8), 57.5 (C-9), 46.3 (C-10), 27.6 (C-11), 32.5 (C-12), 53.5 (C-13), 76.8 (C-14), 209.5 (C-15), 150.2 (C-16), 117.2 (C-17), 65.1 (C-18), 20.7 (C-19), 15.5 (C-20)。以上数据与文献报道<sup>[13]</sup>基本一致,故鉴定化合物X为Excisanin K。

化合物 I ~ X 的化学结构见图 1。

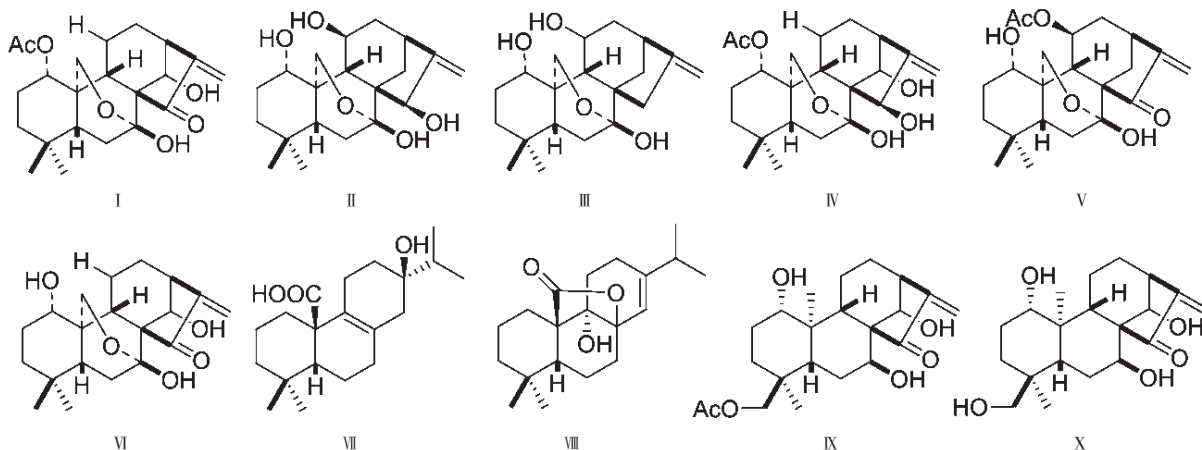


图 1 布依药野苏麻中二萜类化合物 I ~ X 的化学结构式

Fig 1 Chemical structure of diterpenoids compound I - X in Buyi medicine *I. coetsa*

### 3 讨论

本研究从野苏麻药材中分离鉴定了 10 个二萜类成分,其中包括 8 个对映-贝壳杉烷型二萜类化合物,即细锥香茶菜乙素(化合物 I)、大锥香茶菜乙素(化合物 II)、细锥香茶菜甲素(化合物 III)、Enanderianin N(化合物 IV)、细锥香茶菜丁素(化合物 V)、大锥香茶菜甲素(化合物 VI)、Excisanin D(化合物 IX)、Excisanin K(化合物 X),其中化合物 IX、X 为首次从该植物中分离得到的 7,20-环氧对映-贝壳杉烷型二萜生源前体。此外,首次从该植物中分离得到松香烷二萜成分线纹香茶菜酸(化合物 VII),该化合物对脚癣致病菌——红色毛癣菌(*Trichophyton rubrum*)的最小抑菌浓度为 62.5  $\mu\text{g/mL}$ <sup>[9]</sup>。本研究通过化学成分研究证实了布依药野苏麻与苗药喔嘎良均含有相同的抗菌成分——线纹香茶菜酸,初步验证了其于苗药喔嘎良在贵州民间被混用的物质基础,为进一步研究开发野苏麻民族药资源提供了依据。

### 参考文献

[1] 中国科学院北京植物研究所.中国高等植物图鉴:第 3 册[M].北京:科学出版社,1974:700-701.  
 [2] 吴征镒.新华本草纲要[M].上海:上海科学技术出版社,1988:458-459.  
 [3] LI JX, LI QJ, GUAN YF, et al. Discovery of antifungal constituents from the Miao medicinal plant *Isodon flavidus* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2016, 191(6):372-378.  
 [4] 杨雅欣,叶江海,邓锐,等.野苏麻中 5 个特征二萜成分裂解规律研究[J].中草药,2017,48(17):3493-3496.

[5] QIN SX, SUN HD, LOBKOVSKY E, et al. Megathyrin B: a cytotoxic diterpene from *Isodon megathyrus*[J]. *Planta Medica*, 1998, 64(8):728-731.  
 [6] XU YL, KUBO I. Diterpenoid constituents from *Rabdosia aorsa*[J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(2):576-578.  
 [7] WEI X, ZHI N, LI SH, et al. Cytotoxic diterpenoids from *Isodon enanderianus*[J]. *Planta Medica*, 2003, 69(9):1031-1035.  
 [8] 陈一平,孙汉董,林中文.细锥香茶菜二萜的研究[J].植物学报,1990,32(4):293-296.  
 [9] SUN HD, LIN ZW, NIU FD, et al. Cytotoxic diterpenoids from *Isodon megathyrus*[J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(10):1424-1429.  
 [10] 王兆全,许凤鸣,董华章.线纹香茶菜酸的化学结构[J].天然产物研究与开发,1995,7(4):24-29.  
 [11] ZOU J, PAN LT, LI QJ, et al. Rubesanolides C-E: abietane diterpenoids isolated from *Isodon rubescens* and evaluation of their anti-biofilm activity[J]. *Org Biomol Chem*, 2012, 10(26):5039-5044.  
 [12] WANG Y, CHEN Y, KIM D, et al. Two diterpenes from *Isodon excis*[J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(5):1015-1017.  
 [13] DING L, LIU GA, YANG DJ, et al. Cytotoxic ent-kaurane diterpenoids from *Isodon weisiensis* C. Y. Wu[J]. *Pharmazie*, 2005, 60(6):458-460.

(收稿日期:2020-03-19 修回日期:2020-09-09)

(编辑:段思怡)