

• 方药研究 •

• 特邀稿件 •

粘毛鼠尾草的二萜类化学成分研究*

赵建军, 夏 凡, 向春雷, 许 刚[△]

(中国科学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 对粘毛鼠尾草(*Salvia roborowskii*)地下部分的二萜类化学成分进行研究。方法 利用硅胶、反相 RP-18、凝胶 Sephadex LH-20、HPLC 等色谱方法进行分离纯化,并运用 MS、NMR 等波谱方法鉴定化合物的结构。结果 从粘毛鼠尾草的地下部分中分离鉴定了 11 个化合物,分别鉴定为 15-*epi*-danshenol-A (1)、danshenol A (2)、15,16-dihydrotanshinone I (3)、cryptotanshinone (4)、tanshinone IIA (5)、danshenxinkun B (6)、sugoi (7)、ferruginol (8)、grandifolia C (9)、normiltioane (10)和 przewalskin (11)。结论 11 个化合物均为首次从粘毛鼠尾草地下部分中分离到。

关键词: 粘毛鼠尾草;松香烷;二萜;化学成分

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-2723(2022)05-0059-05

DOI: 10.19288/j.cnki.issn.1000-2723.2022.05.013

Study on the Diterpenoid Constituents of *Salvia roborowskii*

ZHAO Jianjun, XIA Fan, XIANG Chunlei, XU Gang

(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 investigate the chemical constituents from the underground parts of *Salvia roborowskii*. **Methods** The chemical constituents were isolated by the combination of silica gel, RP-18, Sephadex LH-20 and high performance liquid chromatography. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic analysis (MS, NMR, etc.). **Results** Eleven compounds, including 15-*epi*-danshenol-A (1), danshenol A (2), 15,16-dihydrotanshinone I (3), cryptotanshinone (4), tanshinone IIA (5), danshenxinkun B (6), sugoi (7), ferruginol (8), grandifolia C (9), normiltioane (10), and przewalskin (11), were isolated and identified. **Conclusion** Eleven compounds were all isolated from *Salvia roborowskii* for the first time.

KEY WORDS: *Salvia roborowskii*; abietane; diterpenoids; chemical constituents

粘毛鼠尾草(*Salvia roborowskii*),味微苦、微甘,性凉,具清肝、明目、止痛之功效^[1],可用于治疗肝炎、肺炎、肺结核、风火牙痛等^[2];系唇形科鼠尾草属一年生或二年生草本,高 30~90 cm。多分布于甘肃、青海、四川、云南、西藏等地,生长于海拔 2500~3700 m 的山坡草地,沟边阴处,山脚山腰^[3]。鼠尾草属植物中二萜类化学成分的结构类型包括松香烷型(abietane)、意烯萜烷型(icetexane)、半日花烷型(labdane)、海松烷型(pimarane)和克罗登烷型(clerodane)。多样的化学结构,赋予这些二萜类天然产物广泛而显著的生物活性,如抗菌、抗氧化、抗 HIV、抗肿瘤、抗血小板聚集

等^[4-6]。据文献报道,粘毛鼠尾草可作为同属藏药甘西鼠尾草(*S. przewalskii*)的替代药材。甘西鼠尾草的主要成分包括脂溶性的二萜类化学成分(如:隐丹参酮、丹参酮 I、丹参酮 IIA 和二氢丹参酮 I 等)和水溶性酚酸类成分(如:丹酚酸 D、紫草酸 B、迷迭香酸和丹参素钠等)^[7]。近年来,课题组对甘西鼠尾草中富含的二萜类化学成分进行深入研究,发现了一系列骨架新颖且具有较好生物活性的二萜类化合物,如具有抗 HIV-1 活性的 przewalskins A 和 B 以及肿瘤细胞毒活性的化合物 przewalskone 等^[8-10]。已报道的粘毛鼠尾草的化学成分主要有倍半萜、三萜、黄酮、甾体、

收稿日期: 2022-10-08

* 基金项目: 第二次青藏高原综合科学考察与研究(STEP)项目(2019QZKK0502-0303)

第一作者简介: 赵建军(1995-),男,硕士,研究方向:天然药物化学。

[△]通信作者: 许刚,E-mail: xugang008@mail.kib.ac.cn

挥发油、脂肪酸等,其中倍半萜和三萜类成分报道较多^[11-16];前期研究采用 UHPLC、QTOF-MS/MS 等分析方法,发现粘毛鼠尾草的根部含有松香烷二萜 cryptototanshinone, przewalskin 和 ferruginol, 但迄今为止,关于粘毛鼠尾草二萜类化学成分分离纯化与结构鉴定尚未见系统的研究^[17]。

为了进一步探索粘毛鼠尾草的二萜类成分,并比较其与甘西鼠尾草的异同,本研究对采集于西藏日喀则市南木林县的粘毛鼠尾草地下部分进行了化学成分研究,综合采用各种色谱和波谱学方法,从中共分离鉴定得到 11 个松香烷二萜类化合物,涉及 tri-home abietane, abietane 和 nor-bietane 三种结构类型,均为首次从该种植物中分离得到。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料 NMR 用 Bruker AV III-600 型核磁共振仪测定,以 TMS 作为内标。MS 用 Agilent G6200 TOF 四级杆质谱仪测定。Waters 2695 型分析和半制备高效液相色谱仪,色谱柱为 COSMOSIL C₁₈-MS-II(4.6ID×250 mm)。薄层层析用正相硅胶板,硅胶均为青岛海洋化工厂生产。凝胶为 Sephadex LH-20 (GE Healthcare)。MCI(75~150 μm)为日本三菱公司生产。显色剂为 8%硫酸乙醇溶液。

粘毛鼠尾草样品于 2020 年 8 月采集于西藏日喀则市南木林县,由中国科学院昆明植物研究所向春雷研究员鉴定为唇形科鼠尾草属植物粘毛鼠尾草(*Salvia roborowskii*),标本号:20200895。

1.2 提取与分离 粘毛鼠尾草干燥根(3.1 kg),粉碎后以丙酮溶液重复浸提 3 次(每次 10 L 丙酮,室温浸泡 48 h),提取液滤过,合并,减压回收溶剂得到浸膏(51.8 g)。浸膏溶解后加入 80.0 g 聚酰胺(10~30 目)拌样,干燥后以 MCI 色谱柱层析划段,甲醇—水溶剂梯度洗脱(50:50→100:0, v/v),TLC 检测,合并相同

组分,得 A—J 共 10 个组分。

组分 A(6.0 g)溶解后加入 10.0 g 硅胶(80~100 目)拌样,干燥研细后以硅胶(200~300 目)柱层析划段,石油醚—丙酮溶剂梯度洗脱(100:0→0:100, v/v),TLC 检测,合并相同组分,得 A₁—A₁₁ 共 11 个组分。A₆(700.0 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析(丙酮)纯化后得到化合物 **10**(3.0 mg)。

组分 C(2.0 g)经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析(丙酮)得 C₁—C₆ 共 6 个组分,C₂(600.0 mg)和 C₅(100.0 mg)经半制备型高效液相[MeOH-H₂O(85:15, v/v)]纯化得到化合物 **8**(24.6 mg)和 **7**(2.8 mg)。组分 F(400.0 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析(丙酮)得 F₁—F₅ 共 5 个组分,F₄(60.0 mg)经半制备型高效液相[MeOH-H₂O(80:20, v/v)]纯化得到化合物 **5**(10.8 mg)。组分 G(200.0 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析(丙酮)得 G₁—G₄ 共 4 个组分,G₂(50.0 mg)经半制备型高效液相[MeOH-H₂O(70:30, v/v)]纯化得到化合物 **6**(1.8 mg)。

组分 H(600.0 mg)溶解后加入 1.3 g 硅胶(80~100 目)拌样,干燥研细后以硅胶(200~300 目)柱层析划段,石油醚—丙酮溶剂梯度洗脱(90:10→0:100, v/v),TLC 检测,合并相同组分,得 H₁—H₆ 共 6 个组分。H₄(50.0 mg)和 H₆(100.0 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析(丙酮)纯化后得到化合物 **4**(10.0 mg)和 **9**(1.8 mg)。组分 I(500.0 mg)经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析(丙酮)得 I₁—I₇ 共 7 个组分,I₄(240.0 mg)和 I₇(80.0 mg)分别经半制备型高效液相[MeOH-H₂O(60:40, v/v)]纯化得到化合物 **3**(139.5 mg), **11**(2.9 mg), **1**(7.6 mg)和 **2**(5.0 mg)。化合物结构见图 1。

1.3 结构鉴定 化合物 **1**: 红色针状结晶, C₂₁H₂₀O₄, ESI-MS *m/z*: 337 [M-H]⁻。¹H NMR(600 MHz, CDCl₃) δ: 8.11 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-1), 7.52 (1H, dd, *J*=9.0,

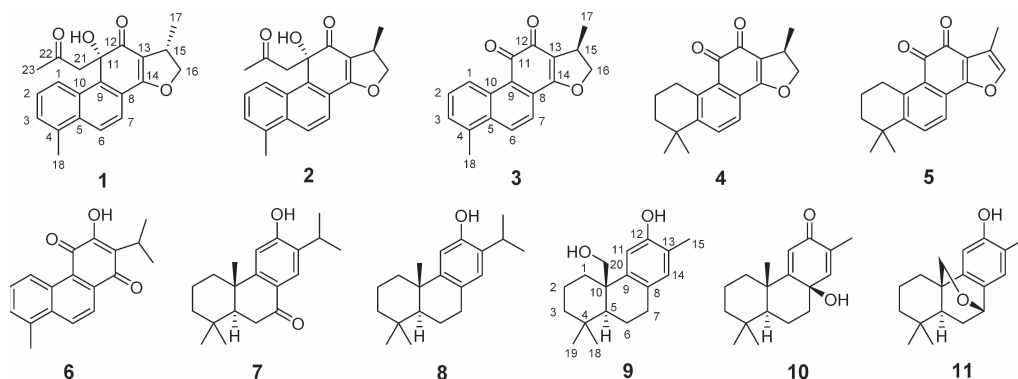


图 1 化合物 1-11 的化学结构

6.8 Hz, H-2), 7.43 (1H, br d, J = 6.8 Hz, H-3), 9.01 (1H, br d, J = 9.0 Hz, H-6), 7.83 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-7), 4.68 (1H, s, 11-OH), 3.63 (1H, m, H-15), 4.93 (1H, t, J = 8.9 Hz, H-16a), 4.43 (1H, dd, J = 5.4, 8.9 Hz, H-16b), 1.39 (3H, d, J = 7.6 Hz, 17-CH₃), 2.71 (3H, s, 18-CH₃), 3.05 (1H, d, J = 13.0 Hz, H-21a), 3.29 (1H, d, J = 13.0 Hz, H-21b), 1.97 (3H, s, 23-CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 125.7 (C-1), 127.0 (C-2), 128.7 (C-3), 135.4 (C-4), 135.0 (C-5), 125.9 (C-6), 120.3 (C-7), 141.5 (C-8), 120.7 (C-9), 131.2 (C-10), 79.6 (C-11), 196.3 (C-12), 113.5 (C-13), 171.8 (C-14), 34.9 (C-15), 81.8 (C-16), 19.6 (C-17), 20.4 (C-18), 57.3 (C-21), 205.6 (C-22), 32.3 (C-23)。上述数据与文献[18]报道一致,因此鉴定化合物 **1** 为 15-*epi*-danshenol-A。

化合物 **2**: 红色针状结晶, C₂₁H₂₀O₄, ESI-MS m/z : 337 [M-H]⁻。 ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 8.08 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-1), 7.51 (1H, dd, J = 9.0, 6.8 Hz, H-2), 7.42 (1H, br d, J = 6.8 Hz, H-3), 9.01 (1H, br d, J = 9.0 Hz, H-6), 7.78 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-7), 4.66 (1H, s, 11-OH), 3.65 (1H, m, H-15), 4.97 (1H, t, J = 8.9 Hz, H-16a), 4.38 (1H, dd, J = 5.4, 8.9 Hz, H-16b), 1.42 (3H, d, J = 7.6 Hz, 17-CH₃), 2.71 (3H, s, 18-CH₃), 3.06 (1H, d, J = 13.0 Hz, H-21a), 3.28 (1H, d, J = 13.0 Hz, H-21b), 1.96 (3H, s, 23-CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 125.8 (C-1), 127.0 (C-2), 128.7 (C-3), 135.4 (C-4), 135.0 (C-5), 126.0 (C-6), 120.3 (C-7), 141.4 (C-8), 120.6 (C-9), 131.2 (C-10), 79.6 (C-11), 196.3 (C-12), 113.8 (C-13), 171.9 (C-14), 34.6 (C-15), 81.6 (C-16), 18.2 (C-17), 20.4 (C-18), 57.4 (C-21), 205.2 (C-22), 32.4 (C-23)。上述数据与文献[18]报道一致,因此鉴定化合物 **2** 为 danshenol A。

化合物 **3**: 红棕色针状结晶, C₁₈H₁₄O₃, ESI-MS m/z : 279 [M+H]⁺。 ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 9.31 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-1), 7.58 (1H, dd, J = 8.7, 6.9 Hz, H-2), 7.41 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-3), 8.32 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-6), 7.77 (2H, J = 8.7 Hz, H-7), 3.66 (1H, m, H-15), 4.44 (1H, dd, J = 9.6, 4.6 Hz, H-16a), 4.98 (1H, t, J = 9.6 Hz, H-16b), 1.42 (3H, d, J = 6.6 Hz, 17-CH₃), 2.71 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 126.2 (C-1), 130.5 (C-2), 128.3 (C-3), 135.0 (C-4), 134.8 (C-5), 132.2 (C-6), 118.4 (C-7), 129.0 (C-

8), 125.1 (C-9), 132.0 (C-10), 184.0 (C-11), 176.0 (C-12), 120.4 (C-13), 170.6 (C-14), 34.8 (C-15), 81.7 (C-16), 18.9 (C-17), 19.9 (C-18)。上述数据与文献[19]报道一致,因此鉴定化合物 **3** 为 15,16-dihydrotanshinone I。

化合物 **4**: 红色针状结晶, C₁₉H₂₀O₃, ESI-MS m/z : 297 [M+H]⁺。 ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 3.17 (2H, br t, H2-1), 1.65 (2H, m, H2-2), 1.40 (2H, d, J = 6.8 Hz, H2-3), 7.42 (2H, t, J = 8.0 Hz, H-6, 7), 3.35 (1H, m, H-15), 4.80 (1H, t, J = 9.2 Hz, H-16a), 4.30 (1H, dd, J = 9.2, 6.0 Hz, H-16b), 1.08 (3H, m, 17-CH₃), 1.03 (6H, s, 18,19-CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 28.0 (C-1), 19.2 (C-2), 37.9 (C-3), 34.0 (C-4), 138.6 (C-5), 128.5 (C-6), 123.5 (C-7), 128.7 (C-8), 125.6 (C-9), 136.8 (C-10), 187.4 (C-11), 185.5 (C-12), 107.6 (C-13), 167.0 (C-14), 32.8 (C-15), 62.0 (C-16), 14.9 (C-17), 31.8 (C-18), 31.8 (C-19)。上述数据与文献[20]报道一致,因此鉴定化合物 **4** 为 cryptotanshinone。

化合物 **5**: 红色针状结晶, C₁₉H₁₈O₃, ESI-MS m/z : 295 [M+H]⁺。 ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 3.20 (2H, t, J = 6.7 Hz, H2-1), 1.80 (2H, m, H2-2), 1.67 (2H, m, H2-3), 7.63 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-6), 7.56 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-7), 7.22 (1H, d, J = 1.0 Hz, H-15), 2.24 (3H, s, 17-CH₃), 1.30 (3H, s, 18-CH₃), 1.31 (3H, s, 19-CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 29.8 (C-1), 19.1 (C-2), 37.8 (C-3), 34.6 (C-4), 150.1 (C-5), 133.5 (C-6), 119.9 (C-7), 127.5 (C-8), 126.5 (C-9), 144.4 (C-10), 183.6 (C-11), 175.8 (C-12), 121.2 (C-13), 161.7 (C-14), 141.3 (C-15), 120.3 (C-16), 8.8 (C-17), 21.8 (C-18), 31.8 (C-19)。上述数据与文献[19]报道一致,因此鉴定化合物 **5** 为 tanshinone IIA。

化合物 **6**: 红色针状结晶, C₁₈H₁₆O₃, ESI-MS m/z : 281 [M+H]⁺。 ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 9.42 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-1), 8.41 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-2), 8.23 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-3), 7.77 (1H, s, 11-OH), 7.62 (1H, t, J = 16.0, 7.3 Hz, H-6), 7.40 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-7), 3.34 (1H, m, H-15), 2.74 (3H, s, 18-CH₃), 1.30 (6H, s, 16,17-CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 125.7 (C-1), 130.5 (C-2), 129.4 (C-3), 135.4 (C-4), 135.3 (C-5), 132.5 (C-6), 122.7 (C-7), 134.0 (C-8), 124.2 (C-9), 130.5 (C-10), 184.3 (C-11), 153.2 (C-12), 125.7 (C-13), 185.4 (C-14), 24.7 (C-15), 20.2 (C-16),

20.2 (C-17), 20.1 (C-18)。上述数据与文献[21]报道一致,因此鉴定化合物 **6** 为 danshenxinkun B。

化合物 **7**: 无色针状结晶, $C_{20}H_{28}O_2$, ESI-MS m/z : 299 $[M-H]^-$ 。 1H NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 1.67 (1H, dd, $J=13.7, 7.2$ Hz, H-1a), 2.70 (1H, dd, $J=13.7, 4.3$ Hz, H-1b), 1.84 (1H, m, H-2a), 2.53 (1H, m, H-2b), 2.23 (1H, dd, $J=14.3, 3.6$ Hz, H-3a), 1.73 (1H, dd, $J=14.3, 6.8$ Hz, H-3b), 2.30 (1H, dd, $J=13.0, 4.6$ Hz, H-5), 2.74 (1H, dd, $J=18.0, 13.0$ Hz, H-6a), 2.60 (1H, dd, $J=18.0, 4.6$ Hz, H-6b), 6.78 (1H, s, H-11), 7.64 (1H, s, H-14), 3.14 (1H, m, H-15), 1.28 (6H, d, $J=6.9$ Hz, 16,17- CH_3), 0.92 (3H, s, 18- CH_3), 0.98 (3H, s, 19- CH_3), 1.21 (3H, s, 20- CH_3); ^{13}C NMR ($DMSO-d_6$, 150 MHz) δ : 37.4 (C-1), 18.5 (C-2), 40.8 (C-3), 32.9 (C-4), 49.1 (C-5), 35.5 (C-6), 196.6 (C-7), 122.5 (C-8), 155.8 (C-9), 37.5 (C-10), 109.3 (C-11), 160.1 (C-12), 132.5 (C-13), 125.0 (C-14), 26.0 (C-15), 22.4 (C-16), 22.2 (C-17), 32.3 (C-18), 21.1 (C-19), 23.0 (C-20)。上述数据与文献[22]报道一致,因此鉴定化合物 **7** 为 sugoil。

化合物 **8**: 无色固体, $C_{20}H_{30}O$, ESI-MS m/z : 285 $[M-H]^-$ 。 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.78 (1H, m, H-1a), 1.31 (1H, m, H-1b), 1.83 (2H, m, H2-2), 2.69 (1H, m, H-3a), 1.56 (1H, m, H-3b), 1.53 (1H, m, H-5), 1.61 (2H, m, H2-6), 2.78 (2H, m, H2-7), 6.62 (1H, s, H-11), 6.83 (1H, s, H-14), 3.03 (1H, sept, $J=6.9$ Hz, H-15), 1.16 (3H, d, $J=6.9$ Hz, 16- CH_3), 1.18 (3H, d, $J=6.9$ Hz, 17- CH_3), 0.83 (3H, s, 18- CH_3), 0.86 (3H, s, 19- CH_3), 1.07 (3H, s, 20- CH_3); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 39.1 (C-1), 19.4 (C-2), 41.9 (C-3), 33.7 (C-4), 50.6 (C-5), 30.0 (C-6), 19.5 (C-7), 127.5 (C-8), 148.9 (C-9), 37.7 (C-10), 111.2 (C-11), 150.9 (C-12), 131.6 (C-13), 126.8 (C-14), 27.0 (C-15), 23.0 (C-16), 22.8 (C-17), 21.8 (C-18), 33.5 (C-19), 25.0 (C-20)。上述数据与文献[23]报道一致,因此鉴定化合物 **8** 为 ferruginol。

化合物 **9**: 白色粉末, $C_{18}H_{26}O_2$, ESI-MS m/z : 273 $[M-H]^-$ 。 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.03 (1H, m, H-1a), 0.90 (1H, m, H-1b), 1.74 (1H, m, H-2a), 1.42 (1H, m, H-2b), 1.48 (1H, m, H-3a), 1.20 (1H, m, H-3b), 1.38 (1H, dd, $J=12.5, 3.5$ Hz, H-5), 1.47 (2H, m, H2-6), 2.74 (2H, m, H2-7), 6.59 (1H, s, H-11), 6.79

(1H, s, H-14), 2.15 (3H, s, 15- CH_3), 0.89 (3H, s, 18- CH_3), 0.84 (3H, s, 19- CH_3), 3.84 (2H, d, $J=11.0$ Hz, H2-20); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 32.3 (C-1), 18.6 (C-2), 41.7 (C-3), 32.3 (C-4), 50.7 (C-5), 19.0 (C-6), 29.5 (C-7), 127.4 (C-8), 142.8 (C-9), 42.2 (C-10), 113.0 (C-11), 151.5 (C-12), 122.8 (C-13), 132.1 (C-14), 15.7 (C-15), 33.6 (C-18), 22.7 (C-19), 63.6 (C-20)。上述数据与文献[24]报道一致,因此鉴定化合物 **9** 为 grandifolia C。

化合物 **10**: 白色粉末, $C_{18}H_{26}O_2$, ESI-MS m/z : 273 $[M-H]^-$ 。 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.66 (1H, m, H-1a), 1.40 (1H, m, H-1b), 1.72 (1H, m, H-2a), 1.54 (1H, m, H-2b), 1.43 (1H, m, H-3a), 1.13 (1H, m, H-3b), 0.93 (1H, m, H-5), 1.86 (1H, dd, $J=12.6, 3.0$ Hz, H-6a), 1.65 (1H, m, H-6b), 2.07 (1H, dd, $J=12.6, 3.0$ Hz, H-7a), 1.37 (1H, m, H-7b), 5.98 (1H, s, H-11), 6.45 (1H, s, H-14), 1.81 (3H, s, 15- CH_3), 0.89 (3H, s, 18- CH_3), 0.91 (3H, s, 19- CH_3), 1.33 (3H, s, 20- CH_3); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 38.4 (C-1), 18.8 (C-2), 42.0 (C-3), 34.5 (C-4), 55.0 (C-5), 17.8 (C-6), 39.8 (C-7), 69.6 (C-8), 170.1 (C-9), 41.7 (C-10), 121.6 (C-11), 188.5 (C-12), 132.5 (C-13), 148.8 (C-14), 15.2 (C-15), 33.7 (C-18), 22.0 (C-19), 20.4 (C-20)。上述数据与文献 [25] 报道一致,因此鉴定化合物 **10** 为 nor-miltioane。

化合物 **11**: 白色粉末, $C_{18}H_{24}O_2$, ESI-MS m/z : 271 $[M-H]^-$ 。 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.82 (1H, m, H-1a), 1.68 (1H, m, H-1b), 1.63 (2H, m, H2-2), 1.57 (1H, m, H-3a), 1.18 (1H, m, H-3b), 1.17 (1H, m, H-5), 1.58 (1H, overlap, H-6a), 2.06 (1H, m, H-6b), 4.76 (1H, s, H-7), 6.60 (1H, s, H-11), 6.94 (1H, s, H-14), 2.21 (3H, s, 15- CH_3), 0.80 (3H, s, 18- CH_3), 1.13 (3H, s, 19- CH_3), 4.29 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-20a), 2.81 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-20b); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 28.9 (C-1), 19.1 (C-2), 41.4 (C-3), 34.0 (C-4), 43.2 (C-5), 30.4 (C-6), 70.3 (C-7), 120.8 (C-8), 146.0 (C-9), 37.6 (C-10), 106.8 (C-11), 153.8 (C-12), 131.6 (C-13), 125.7 (C-14), 15.7 (C-15), 33.0 (C-18), 21.0 (C-19), 68.0 (C-20)。上述数据与文献[26]报道一致,因此鉴定化合物 **11** 为 przewalskin。

2 结果与讨论

本研究从粘毛鼠尾草地下部分中分离纯化得到

11个二萜类化合物,通过波谱数据分析和文献数据比对,鉴定为15-*epi*-danshenol-A(1)、danshenol A(2)、15,16-dihydrotanshinone I(3)、cryptotanshinone(4)、tanshinone IIA(5)、danshenxinkun B(6)、sugoil(7)、ferruginol(8)、grandifolia C(9)、normiltioane(10)和 *przewalskin*(11)。这11个化合物均为首次从粘毛鼠尾草地下部分中分离得到,丰富了粘毛鼠尾草的二萜类化学成分研究的内容。与甘西鼠尾草中的二萜类化学成分对比,发现粘毛鼠尾草同样富含特征性的松香烷型二萜类化学成分,该研究结果为该种植物作为甘西鼠尾草的替代药材提供了一定的参考。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草(第七册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 190.
- [2] 贾敏如, 李星炜. 中国民族药志要[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2005: 263-264.
- [3] 吴征镒, 李锡文. 中国植物志(第66卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1977: 138-140.
- [4] 赵映梅, 张滢, 邹澄, 等. 二萜成分7-hydroxyl-hedy-chenone的酰化、烷基化及抗肿瘤活性研究[J]. 云南中医学院学报, 2016, 39(2): 22-24.
- [5] 冯彦, 赵一纯, 陈其润, 等. 光敏氧化制备抗癌及保肝的二萜衍生物[J]. 云南中医学院学报, 2015, 38(3): 13-15.
- [6] WU Y B, NI Z Y, SHI Q W, et al. Constituents from *Salvia* species and their biological activities[J]. Chem Rev, 2012, 112(11): 5967-6026.
- [7] 胡伟慧, 韩东岐, 江坤, 等. RP-HPLC法同时测定甘西鼠尾草中12种成分的含量[J]. 药物分析杂志, 2016, 36(3): 486-493.
- [8] XU G, HOU A J, WANG R R, et al. *Przewalskin* A: a new C₂₃ terpenoid with a 6/6/7 carbon ring skeleton from *Salvia przewalskii* Maxim[J]. Org Lett, 2006, 8(20): 4453-4456.
- [9] XU G, HOU A J, ZSHENG Y T, et al. *Przewalskin* B, a novel diterpenoid with an unprecedented skeleton from *Salvia przewalskii* Maxim[J]. Org Lett, 2007, 9(2): 291-293.
- [10] XU G, YANG X W, WU C Y, et al. *Przewalskone*: a cytotoxic adduct of a danshenol type terpenoid and an icetexane diterpenoid via hetero-Diels-Alder reaction from *Salvia przewalskii*[J]. Chem Commun, 2012, 48(37): 4438-4440.
- [11] 刘勇, 李冲, 宋雷, 等. 粘毛鼠尾草化学成分与生物活性研究进展[J]. 中药材, 2005, 37(4): 706-709.
- [12] LIU Y, BA W J. Chemical constituents of *Salvia roborowskii* [J]. Chem Nat Compd, 2015, 51(3): 590-591.
- [13] 李冲, 刘勇, 高燕, 等. 粘毛鼠尾草化学成分研究[J]. 中药材, 2005, 28(2): 101-102.
- [14] 刘勇, 李冲, 张承忠. 粘毛鼠尾草化学成分研究[J]. 中药材, 2002, 25(11): 792-793.
- [15] 刘勇, 宋雷, 把文娟. 粘毛鼠尾草三萜类化学成分的研究[J]. 华西药学杂志, 2014, 29(6): 642-644.
- [16] LIU Y, BA W J, LI Z G. Interconvertible isomers from *Salvia roborowskii* [J]. Chem Nat Compd, 2015, 51(5): 966-968.
- [17] ZHOU Y, XU G, CHOI F F, et al. Qualitative and quantitative analysis of diterpenoids in *Salvia* species by liquid chromatography coupled with electrospray ionization quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(24): 4847-4858.
- [18] NAGY G, GUNTHER G, MATHE I, et al. Danshenol-A and 15-*epi*-danshenol-A from the roots of *Salvia glutinosa*[J]. Biochem Syst Ecol, 1998, 26: 797-799.
- [19] LEE S Y, CHOI D Y, WOO E R. Inhibition of osteoclast differentiation by tanshinones from the root of *Salvia miltiorrhiza* Bunge[J]. Arch Pharm Res, 2005, 28(8): 909-913.
- [20] HONDA G, KOEZUKA Y, TABATA M. Isolation of an antidermatophytic substance from the root of *Salvia miltiorrhiza* [J]. Chem Pharm Bull (Tokyo), 1988, 36(1): 408-411.
- [21] DON M J, SHEN C C, SYU W J, et al. Cytotoxic and aromatic constituents from *Salvia miltiorrhiza* [J]. Phytochemistry, 2006, 67(5): 497-503.
- [22] ARA I, SIDDIQUI B S, FAIZI S, et al. Tricyclic diterpenoids from the stem bark of *Azadirachta indica*[J]. J Nat Prod, 1988, 51(6): 1054-1061.
- [23] CHIANG Y M, LIU H K, LO J M, et al. Cytotoxic constituents of the leaves of *Calocedrus formosana*[J]. J Chin Chem Soc-Taip, 2003, 50(1): 161-166.
- [24] KANG J, LI L, WANG D, et al. Isolation and bioactivity of diterpenoids from the roots of *Salvia grandifolia* [J]. Phytochemistry, 2015, 116: 337-348.
- [25] ZHANG D W, LIU X, XIE D, et al. Two new diterpenoids from cell cultures of *Salvia miltiorrhiza*[J]. Chem Pharm Bull (Tokyo), 2013, 61(5): 576-580.
- [26] LI B, NIU F D, LIN Z W, et al. Diterpenoids from the roots of *Salvia przewalskii*[J]. Phytochemistry, 1991, 30(11): 3815-3817.