

碎米桠化学成分的研究

邹 娟， 徐 君， 叶江海， 何 康， 张敬杰*， 潘炉台
(贵阳中医学院，贵州 贵阳 550002)

摘要：目的 研究碎米桠 *Isodon rubescens* (Hemsl.) Hara 的化学成分。方法 碎米桠 95% 甲醇提取物采用硅胶柱、Sephadex LH-20、MCI 和重结晶进行分离纯化，根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 11 个化合物，分别鉴定为牛尾草素乙 (1)、贵州冬凌草辛素 (2)、毛柞利素 (3)、β-谷甾醇 (4)、熊果酸 (5)、α-香树脂醇 (6)、β-香树脂醇 (7)、木栓酮 (8)、正五十烷 (9)、正六十烷 (10)、正七十烷 (11)。结论 化合物 9~11 为首次从该植物中分离得到。
关键词：碎米桠；化学成分；分离鉴定
中图分类号：R284.1 文献标志码：A 文章编号：1001-1528(2018)08-1773-05
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2018.08.020

Chemical constituents from *Isodon rubescens*

ZOU Juan, XU Jun, YE Jiang-hai, HE Kang, ZHANG Jing-jie*, PAN Lu-tai
(Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550002, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from *Isodon rubescens* (Hemsl.) Hara. **METHODS** The 95% methanol extract from *I. rubescens* was isolated and purified by silica column, Sephadex LH-20, MCI and recrystallization, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Eleven compounds were isolated and identified as rabdoternin B (1), guidongnin H (2), lasiokaurin (3), β-sitosterol (4), ursolic acid (5), α-amyrin (6), β-amyrin (7), friedelin (8), *n*-pentacontane (9), *n*-hexacontane (10), *n*-heptacontane (11). **CONCLUSION** Compounds 9 – 11 are isolated from this plant for the first time.
KEY WORDS: *Isodon rubescens* (Hemsl.) Hara; chemical constituents; isolation and identification

碎米桠 *Isodon rubescens* (Hemsl.) Hara，系唇形科香茶菜属植物，主要分布于河南、河北、贵州、云南，等地；生于山坡、灌木丛、林地、砾石地及路边等向阳处^[1]。贵州苗族地区称之为“囊拜破”，能清热解毒、活血止痛，常用于治疗咽喉肿痛、感冒、头痛、风湿关节痛、慢性肝炎、蛇虫咬伤^[2]。

碎米桠中富含结构多样化的抗肿瘤活性二萜类化合物^[3-4]。课题组前期已对贵州龙里产的碎米桠化学成分进行了研究，从中分离到 rubsanolide A-D^[5-7]，为寻找结构新颖又具活性的先导化合物，

课题组对忠县产碎米桠进行了化学成分研究。从该植物中分离到 11 个化合物，其中化合物 9~11 为首次从碎米桠中分离到；化合物 1~3 仅从唇形科香茶菜属中分离到；化合物 4~5 在唇形科植物中广泛分布；化合物 6~8 在香茶菜属、鼠尾草属均有分布。化合物 1 对 wnt 信号有很好的抑制作用^[8]；化合物 3 对 HL-60、HO-8910、A-549、HepG2、GLC-82 等多种肿瘤细胞有增殖抑制活性^[9-16]、DNA 损伤活性^[12,17]、抑制黄瓜疫霉菌活性^[18]、抗原虫 epimastigote 活性^[19]，等。二萜类化合物为该植物的抗肿瘤活性成分，三萜类化合物为

收稿日期：2018-02-20
基金项目：贵州省中医药管理局课题（QZYY2012-38）；贵州省〔GNYL（2017）008〕
作者简介：邹娟（1983—），女，副教授，博士，从事民族药资源与化学研究。Tel：（0851）88308040，E-mail：zoujuan-729@163.com
* 通信作者：张敬杰（1971—），女，教授，从事民族药资源与化学研究。Tel：（0851）88308040，E-mail：zjj523@126.com

抗炎止痛成分。

1 仪器与材料

JEOL 5973 MSD 质谱仪 (美国安捷伦公司); JEOL-400 MHz 核磁共振仪 (日本电子株式会社); Agilent 1100 分析和半制备型高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司); Buchi R210 旋转蒸发仪 (瑞士步琦实验室仪器公司); J209A-4 型植物粉碎机 (河南黄骅齐家务科学仪器厂); Metter-Toledo 电子天平 (瑞士 Metter-Toledo 公司); Sephadex LH-20 (瑞士 Pharmacia & Upjohn 公司); MCI (75-150 m) (日本 Mitsubishi 化学公司); GF254 制备薄层板及 200~300 目柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工有限公司)。NMR 测试溶剂为氘代试剂, 其余试剂均由工业纯经重蒸处理后使用。

实验药材于 2009 年 8 月采自重庆市忠县, 经贵阳中医学院赵俊华教授鉴定为正品, 植物标本存放于贵阳中医学院 (标本凭证 GY20090809)。

2 提取与分离

取干燥的碎米桠叶子粉末 30 kg, 用 95% 的甲醇水浴回流提取 3 次 (每次 3 h), 合并滤液并减压浓缩得浸膏 3 kg。经硅胶柱色谱石油醚: 乙酸乙酯 (100:1~6:4) 梯度洗脱得流分 A~E。A 部分经硅胶柱色谱石油醚: 乙酸乙酯 (100:1~1:1) 梯度洗脱, 在石油醚: 乙酸乙酯 9:1 部位减压浓缩后得到化合物 **11** (3.7 g); 8:2 部分得到化合物 **10** (10.26 g)。B 部分经硅胶柱色谱石油醚: 乙酸乙酯 (50:1~10:1) 梯度洗脱, 20:1 部分得到化合物 **7** (9.6 g)。C 部分经 MCI 脱色, 分为 3 个部分 (C-1、C-2、C-3), C-2 部分放置后瓶中出现针状晶体, 经甲醇反复重结晶, 得化合物 **4** (12.3 g); C-2 瓶中晶体滤除, 采用硅胶柱层析, 石油醚: 乙酸乙酯 (95:5~7:3) 梯度洗脱, 7:3 部分得化合物 **9** (5 mg); 9:1 部分得化合物 **1** (20 mg)。D 部分经 MCI 脱色得化合物 **5** (6.4 g)。脱色后硅胶柱层析石油醚: 乙酸乙酯 (10:1~7:3) 梯度洗脱, 得化合物 **3** (37 mg); 母液经硅胶柱层析得化合物 **6** (10 mg)。E 部分经 MCI 脱色后经硅胶柱层析, 二氯甲烷: 甲醇系统 (9:1~1:1) 梯度洗脱, 9:1 部分得化合物 **8** (20 mg); 7:3 部分得化合物 **2** (22 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色块晶、粒晶 (石油醚-乙酸乙酯), mp 263~265 °C。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 9.48 (1H, d, *J* = 4.9 Hz, -OH),

8.95 (1H, s, -OH), 6.41 (1H, s, -OH), 4.97 (1H, s, -OH), 5.70 (1H, s, H_a-17), 5.35 (1H, s, H_b-17), 5.70 (1H, s, H-15α), 4.97 (1H, s, H-14α), 4.27 (1H, t, *J* = 5.1 Hz, H-6α), 3.57 (1H, dd, *J* = 11.3, 5.3 Hz, H-1β), 3.13 (1H, dd, *J* = 13.3, 5.8 Hz, H-9β), 2.82 (1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-13α), 1.79 (1H, d, *J* = 5.5 Hz, H-5β), 1.12 (3H, s, Me-18), 0.98 (3H, s, Me-19)。¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ: 73.9 (C-1), 33.3 (C-2), 39.6 (C-3), 34.6 (C-4), 55.4 (C-5), 72.5 (C-6), 108.9 (C-7), 53.9 (C-8), 44.9 (C-9), 48.9 (C-10), 21.4 (C-11), 31.5 (C-12), 44.9 (C-13), 75.2 (C-14), 73.0 (C-15), 159.9 (C-16), 110.7 (C-17), 31.5 (C-18), 21.4 (C-19), 176.6 (C-20)。以上数据与文献 [20] 一致, 故鉴定为牛尾草素乙。

化合物 **2**: 白色片状晶体 (甲醇), mp 220~221 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4.30 (1H, s, H-6), 4.12 (1H, t, *J* = 8.7 Hz, H-20), 4.02 (1H, d, *J* = 11.7 Hz, H-19), 3.82~3.75 (1H, m, H-20), 3.59 (1H, dd, *J* = 11.7, 2.1 Hz, H-6), 3.33~3.25 (3H, m, -OMe), 2.63~2.54 (1H, m, H-5), 2.49 (1H, m, *J* = 7.0 Hz, H-1), 2.39 (1H, dd, *J* = 12.1, 1.4 Hz, H-16), 2.30 (1H, t, *J* = 9.3 Hz, H-5), 1.99~1.84 (3H, m, Me-18), 1.06 (3H, s, Me-17)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 25.3 (C-1), 18.5 (C-2), 31.8 (C-3), 37.1 (C-4), 44.4 (C-5), 68.5 (C-6), 172.5 (C-7), 55.3 (C-8), 40.9 (C-9), 43.4 (C-10), 17.9 (C-11), 19.7 (C-12), 32.8 (C-13), 34.1 (C-14), 214.2 (C-15), 49.0 (C-16), 11.2 (C-17), 21.2 (C-18), 72.3 (C-19), 113.0 (C-20), 54.9 (-OMe)。以上数据与文献 [21] 一致, 故鉴定为贵州冬凌草辛素。

化合物 **3**: 白色片状结晶 (甲醇), mp 228~229 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.26 (1H, s, -OH), 6.51 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, -OH), 6.17 (1H, s, H_a-17), 5.55 (1H, s, H_b-17), 4.83 (1H, s, H-14α), 4.58 (1H, dd, *J* = 11.1, 5.5 Hz, H-1β), 4.24 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H_a-20), 4.16 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H_b-20), 3.78 (1H, brs, H-6α), 3.04 (1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-13), 1.97 (3H, s, -OAc), 1.13 (3H, s, Me-18), 1.12 (3H, s, Me-19)。¹³C-NMR (CDCl₃,

100 MHz) δ : 76.0 (C-1), 25.7 (C-2), 38.5 (C-3), 33.2 (C-4), 59.8 (C-5), 74.7 (C-6), 97.8 (C-7), 62.2 (C-8), 53.4 (C-9), 40.2 (C-10), 18.6 (C-11), 30.4 (C-12), 43.0 (C-13), 72.9 (C-14), 207.5 (C-15), 151.6 (C-16), 121.5 (C-17), 33.9 (C-18), 22.0 (C-19), 64.0 (C-20), 170.4 (-OAc), 22.4 (-OAc)。以上数据与文献 [22] 一致, 故鉴定为毛柁利素。

化合物 4: 白色针晶(氯仿), mp 140 ~ 142 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, brd, J = 5.2 Hz, H-6), 3.50 (1H, m, H-3), 1.00 (3H, s, Me-19), 0.90 (3H, d, J = 1.3 Hz, Me-29), 0.94 (3H, s, Me-21), 0.86 (3H, s, Me-26), 0.84 (3H, s, Me-27), 0.68 (3H, s, Me-18)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.7 (C-1), 32.1 (C-2), 72.3 (C-3), 42.8 (C-4), 141.2 (C-5), 122.2 (C-6), 32.4 (C-7), 32.1 (C-8), 50.6 (C-9), 37.0 (C-10), 21.5 (C-11), 40.2 (C-12), 42.9 (C-13), 57.2 (C-14), 24.8 (C-15), 28.7 (C-16), 56.5 (C-17), 12.3 (C-18), 20.3 (C-19), 37.0 (C-20), 19.3 (C-21), 34.4 (C-22), 26.5 (C-23), 46.3 (C-24), 29.6 (C-25), 20.3 (C-26), 19.9 (C-27), 23.5 (C-28), 12.5 (C-29)。以上数据与文献 [23] 一致, 故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 5: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.52 (1H, s, H-12), 3.48 (1H, m, H-3), 1.27 (3H, s, Me-30), 1.25 (3H, s, Me-27), 1.08 (3H, s, Me-26), 1.05 (3H, s, Me-25), 0.97 (3H, s, Me-24), 0.90 (3H, s, Me-23)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 39.2 (C-1), 28.8 (C-2), 78.3 (C-3), 40.1 (C-4), 55.9 (C-5), 18.9 (C-6), 33.7 (C-7), 39.2 (C-8), 48.2 (C-9), 37.4 (C-10), 17.7 (C-11), 125.8 (C-12), 139.4 (C-13), 42.3 (C-14), 29.0 (C-15), 24.1 (C-16), 48.2 (C-17), 53.7 (C-18), 39.2 (C-19), 39.6 (C-20), 31.2 (C-21), 37.4 (C-22), 29.0 (C-23), 16.8 (C-24), 15.9 (C-25), 17.6 (C-26), 24.1 (C-27), 180.1 (C-28), 24.1 (C-29), 21.6 (C-30)。以上数据与文献 [24] 一致, 故鉴定为熊果酸。

化合物 6: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.11 (1H, s, H-12), 3.22 (1H, dd, J = 11.7, 5.8 Hz, H-3), 1.07 (3H, s, Me-27),

1.01 (3H, s, Me-26), 1.00 (3H, s, Me-25), 0.95 (3H, s, Me-23), 0.91 (3H, s, Me-30), 0.80 (3H, s, Me-28), 0.80 (3H, d, J = 3.0 Hz, Me-29), 0.79 (3H, s, Me-24)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 39.2 (C-1), 27.6 (C-2), 79.4 (C-3), 39.2 (C-4), 55.6 (C-5), 18.8 (C-6), 33.3 (C-7), 40.0 (C-8), 48.1 (C-9), 37.3 (C-10), 23.7 (C-11), 124.8 (C-12), 140.0 (C-13), 42.5 (C-14), 29.2 (C-15), 27.0 (C-16), 33.8 (C-17), 59.5 (C-18), 41.2 (C-19), 39.2 (C-20), 31.6 (C-21), 41.2 (C-22), 31.6 (C-23), 16.0 (C-24), 16.1 (C-25), 17.3 (C-26), 23.7 (C-27), 28.5 (C-28), 27.6 (C-29), 21.9 (C-30)。以上数据与文献 [25] 一致。故鉴定为 α -香树脂醇。

化合物 7: 白色粉末。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.13 (1H, t, J = 3.5 Hz, H-12), 3.22 (1H, dd, J = 11.0, 5.0 Hz, H-3), 1.13 (3H, s, Me-27), 1.00 (3H, s, Me-26), 0.97 (3H, s, Me-25), 0.94 (3H, s, Me-23), 0.87 (6H, s, Me-29, Me-30), 0.83 (3H, s, Me-28), 0.79 (3H, s, Me-24)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 39.2 (C-1), 27.4 (C-2), 79.1 (C-3), 38.7 (C-4), 55.2 (C-5), 18.4 (C-6), 32.7 (C-7), 38.7 (C-8), 47.7 (C-9), 37.2 (C-10), 27.4 (C-11), 121.8 (C-12), 145.3 (C-13), 41.8 (C-14), 28.2 (C-15), 26.2 (C-16), 32.6 (C-17), 47.3 (C-18), 46.9 (C-19), 31.2 (C-20), 34.8.2 (C-21), 37.2 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 15.7 (C-25), 16.9 (C-26), 26.1 (C-27), 28.5 (C-28), 33.4 (C-29), 23.8 (C-30)。以上数据与文献 [25] 一致, 故鉴定为 β -香树脂醇。

化合物 8: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.30 (1H, s, H-12), 1.17 (3H, s, Me-27), 1.04 (3H, s, Me-23), 1.00 (6H, t, J = 2.0 Hz, Me-25, Me-26), 0.95 (3H, s, Me-24), 0.87 (6H, d, J = 6.7 Hz, Me-29, Me-30), 0.72 (3H, s, Me-28)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 22.4 (C-1), 41.7 (C-2), 213.4 (C-3), 58.4 (C-4), 42.3 (C-5), 41.7 (C-6), 18.4 (C-7), 53.2 (C-8), 37.6 (C-9), 59.6 (C-10), 35.5 (C-11), 30.6 (C-12), 39.8 (C-13), 38.4 (C-14), 32.5 (C-15), 36.1 (C-16), 30.1 (C-

17), 42.9 (C-18), 35.7 (C-19), 28.3 (C-20), 32.9 (C-21), 39.4 (C-22), 7.0 (C-23), 14.8 (C-24), 18.1 (C-25), 20.4 (C-26), 18.8 (C-27), 32.2 (C-28), 35.2 (C-29), 31.9 (C-30)。以上数据与文献 [26] 一致, 故鉴定为木栓酮。

化合物 9: 白色粉末。EI-MS m/z : 702 $[M]^+$, 688, 674, 646, 604, 562, 呈现一系列相差 CH_2 的碎片峰, 显示典型长链饱和脂肪烷的质谱裂解特征, 根据分子量 (702) 推测该化合物可能为正五十烷。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.23 (96H, m, $-CH_2 \times 48$), 0.86 (6H, m, $-Me \times 2$)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 32.0 (C-3, C-48), 29.8 (C-5 ~ C-46), 29.5 (C-4, C-47), 22.8 (C-2, C-49), 14.3 (C-1, C-50)。故鉴定为正五十烷。

化合物 10: 白色颗粒状固体。EI-MS m/z : 842 $[M]^+$, 759, 646, 618, 507, 476, 437, 324, 呈现一系列相差 CH_2 的碎片峰, 显示典型长链饱和脂肪烷的质谱裂解特征, 根据分子量 (842) 推测该化合物可能为正六十烷。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.25 (116H, m, $-CH_2 \times 58$), 0.88 (6H, m, $-Me \times 2$)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 31.9 (C-3, C-58), 29.7 (C-5 ~ C-56), 29.4 (C-4, C-57), 22.7 (C-2, C-59), 14.1 (C-1, C-60)。故鉴定为正六十烷。

化合物 11: 白色颗粒状固体。EI-MS m/z : 982 $[M]^+$, 942, 688, 612, 590, 562, 452, 380, 呈现一系列相差 CH_2 的碎片峰, 显示典型长链饱和脂肪烷的质谱裂解特征, 根据分子量 (982) 推测该化合物可能为正七十烷。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.25 (136H, m, $-CH_2 \times 68$), 0.88 (6H, m, $-Me \times 2$)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 32.1 (C-3, C-68), 29.9 (C-5 ~ C-66), 29.4 (C-4, C-67), 22.9 (C-2, C-69), 14.3 (C-1, C-70)。故鉴定为正七十烷。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015 年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 115.
[2] 张敬杰, 罗迎春. 苗族常用植物药[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2010: 268.
[3] Sun H D, Huang S X, Han Q B, *et al.* Diterpenoids from *Isodon* species and their biological activities[J]. *Nat Prod Rep*, 2006, 23(5): 673-698.
[4] Liu M, Wang W G, Sun H D, *et al.* Diterpenoids from *Isodon*

species and their biological activities[J]. *Nat Prod Rep*, 2017, 34(9): 1039-1174.
[5] Zou J, Pan L T, Li Q J, *et al.* Rubesanolides A and B: diterpenoids from *Isodon rubescens* [J]. *Org Lett*, 2011, 13(6): 1406-1409.
[6] Zou J, Pan L T, Li Q J, *et al.* Rubesanolides C-E: the abietane diterpenoids isolated from *Isodon rubescens* and evaluation of their anti-biofilm activity [J]. *Org Biomol Chem*, 2012, 10(26): 5039-5044.
[7] Zou J, Li Q J, Zhang Q L, *et al.* Crystal structure of 1'-methoxy-7a', 8-dimethyldecahydro-1' H [7, 9-a-methanocyclohepta [c] pyran-4, 4'-isobenzofuran] -1, 9 (3H, 4aH) -dione, $C_{21}H_{30}O_5$ [J]. *Z Kristallogr NCS*, 2013, 228(2): 233-234.
[8] Zhang J, Kong L M, Zhan R, *et al.* Two natural ent-kauranoids as novel wnt signaling inhibitors[J]. *Nat Prod Bioprospect*, 2014, 4(3): 135-140.
[9] 呼海涛, 刘雅琳, 田双双, 等. 鄂西香茶菜中 4 个二萜类成分的含量及其对细胞增殖的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(21): 59-63.
[10] 白素平, 杨振华, 范秉琳, 等. 毛叶香茶菜二萜成分的细胞毒活性研究[J]. 新乡医学院学报, 2005, 22(5): 407-410.
[11] Bai S P, Wei Q Y, Jin X L, *et al.* Two novel ent-kauranoid diterpenoids from *Isodon japonica* leaves [J]. *Planta Med*, 2005, 71(8): 764-769.
[12] Ding L, Zhou Q Y, Wang L, *et al.* Comparison of cytotoxicity and DNA damage potential induced by *ent-kaurane* diterpenoids from *Isodon* plant [J]. *Nat Prod Res*, 2011, 25(15): 1402-1411.
[13] Zhang H B, Pu J X, Wang Y Y, *et al.* Four new *ent-kauranoids* from *Isodon rubescens* var. *lushanensis* and data reassignment of dayecrystal B[J]. *Chem Pharm Bull*, 2010, 58(1): 56-60.
[14] Han Q B, Zhao A H, Zhang J X, *et al.* Cytotoxic constituents of *Isodon rubescens* var. *lushiensis* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(10): 1391-1394.
[15] Hong S S, Lee S A, Han X H, *et al.* ENT-Kaurane diterpenoids from *Isodon japonicus* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(6): 1055-1058.
[16] Fujita E, Nagao Y, Node M, *et al.* Antitumor activity of the *Isodon* diterpenoids: structural requirements for the activity[J]. *Experientia*, 1976, 32(2): 203-206.
[17] Abbaskhan A, Choudhary M I, Tsuda Y, *et al.* A new diepoxy-ent-kauranoid, rugosinin, from *Isodon rugosus* [J]. *Planta Med*, 2003, 69(1): 94-96.
[18] 焦明庆, 徐汉虹. 显脉香茶菜的抑菌活性及活性成分[J]. 植物保护学报, 2010, 37(1): 67-72.
[19] 闫学斌, 李 雯, 刘宏民. Lasiokaurin 的合成与活性研究[J]. 郑州大学学报 (工学版), 2006, 27(3): 113-115.
[20] Takeda Y, Takeda K, Fujita T, *et al.* Studies on the diterpenoid constituents of *Rabdosia ternifolia*: structural elucidation of new diterpenoids, Rabdoternins A, B and C[J]. *Chem Pharm*

[21]

Bull, 1990, 38(2): 439-442.

[22]

Han Q B, Zhang J X, Shen Y H, et al. Diterpenoids from *Isodon japonicas*[J]. *Chin J Nat Med*, 2003, 1(1): 16-20.

[23]

Shao Y T, Yang C, Xia W J. Isolation and identification of chemical constituents of *Selaginella tamariscina*[J]. *Agr Sci*

[24]

Tech, 2012, 13(7): 1447-1449, 1464.

[25]

杨彦霞, 闫福林, 王翔. 石榴花化学成分研究[J]. *中药材*, 2014, 37(5): 804-807.

[26]

李金杰, 王阿利, 院珍珍, 等. 云南兔儿风中的三萜类成分[J]. *中国中药杂志*, 2013, 38(22): 3918-3922.

[27]

田民义, 彭礼军, 俸婷婷, 等. 地枇杷石油醚层化学成分研究[J]. *山地农业生物学报*, 2014, 33(2): 89-91.

HPLC 法同时测定杜仲-当归药对中 5 种成分

潘娉娉¹, 骆 媛¹, 章建华^{2*}, 尹 华^{1*}

(1. 浙江中医药大学药学院中药标准化研究实验室, 浙江 杭州 311402; 2. 浙江中医药大学附属第一医院, 浙江 杭州 310006)

摘要: **目的** 建立 HPLC 法同时测定补肾活血药对杜仲-当归中绿原酸、松脂醇二葡萄糖苷、京尼平苷酸、阿魏酸、藁本内酯的含有量。**方法** 药对 50% 乙醇提取物的分析采用 Waters Atlantis T3 C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm); 以乙腈 (A) -0.1% 磷酸 (B) 为流动相, 梯度洗脱; 体积流量 1.0 mL/min; 检测波长 238 nm (京尼平苷酸)、276 nm (松脂醇二葡萄糖苷)、322 nm (绿原酸、阿魏酸和藁本内酯); 柱温 30 ℃。**结果** 5 种成分在各自范围内均呈良好的线性关系 ($r \geq 0.999 5$); 平均加样回收率 98.29% ~ 103.5%, RSD 1.1% ~ 2.0%。**结论** 该方法准确稳定, 重复性好, 可用于杜仲-当归药对的质量控制。

关键词: 杜仲; 当归; 药对; 化学成分; HPLC

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2018)08-1777-05
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2018.08.021

Simultaneous determination of five constituents in drug pair of *Eucommia ulmoides*-*Angelica sinensis* by HPLC

PAN Ping-ping¹, LUO Yao¹, ZHANG Jian-hua^{2*}, YIN Hua^{1*}

(1. Research Laboratory for Standardization of Chinese Medicines, College of Pharmacy, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 311402, China; 2. The First Affiliated Hospital of Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310006, China)

ABSTRACT: **AIM** To establish an HPLC method for the simultaneous content determination of chlorogenic acid, pinoresinol diglucoside, geniposidic acid, ferulic acid and ligustilid in *Eucommia ulmoides*-*Angelica sinensis* (Bush-en Huoxue Herb Couple). **METHODS** The analysis of 50% ethanol extract of *Eucommia ulmoides*-*Angelica sinensis* was performed on a 30 ℃ Waters Atlantis T3 C₁₈ column (4.6 mm×250 mm, 5 μm), with the mobile phase comprising of acetonitrile (A) and 0.1% phosphoric acid (B) flowing at 1.0 mL/min in a gradient elution manner, and the detection wavelength was set at 238 nm (geniposidic acid), 276 nm (pinoresinol diglucoside), 322 nm (chlorogenic acid, ferulic and ligustilid). **RESULTS** Five constituents showed good linear relationships

收稿日期: 2017-11-04
基金项目: 浙江省科技厅公益性技术应用研究计划资助项目 (2014C33216); 浙江省中药学学科科研开放基金资助项目 (Yao2016005)
作者简介: 潘娉娉 (1994—), 女, 硕士生, 从事中药分析及新药研发。Tel: 15757194327, E-mail: p465366090@126.com
*通信作者: 尹 华 (1965—), 女, 教授, 博士生导师, 从事中药分析及质量评价、药效物质基础及中药新药开发。Tel: (0571) 61768172, E-mail: maryinhua@163.com
章建华 (1962—), 男, 教授, 主任医师, 硕士生导师, 从事骨关节病的基础研究、临床诊治及骨伤中药新药研发。Tel: 13588193391, E-mail: zhangjh311@163.com

1777