长萼爵床的化学成分研究

李灿杰[1],林定钗[1],许伟滨[1],蔡俊星[1],王文志[1],张玉波[1,2],李药兰[1],王国才[1]*

[1]暨南大学中药及天然药物研究所;[2] 暨南大学基础医学与公共卫生学院药理学系,广州 510632

摘　要:研究厄瓜多尔药用植物长萼爵床的化学成分。采用常用色谱分离手段(硅胶柱层析、Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 柱色谱及制备型高效液相色谱)对长萼爵床的 95% 乙醇提取物进行分离纯化,通过对光谱数据(包括 IR、UV、HRESIMS 和 1D NMR)和理化常数的广泛分析,对化合物进行结构鉴定。实验结果显示从长萼爵床中共分离得到 15 个化合物,分别鉴定为羽扇豆醇(**1**)、α-菠甾醇(**2**)、corchoionoside C(**3**)、1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenoxy]-1,3-propanediol(**4**)、4-(2,3-dihy- dro-3-hydroxymethyl-5-(3-hydroxypropyl)-7-methoxybenzofuran-2-yl)-2-methoxyphenol(**5**)、5-styrylfuran-2- carboxylic acid methyl ester(**6**)、ferulyl aldehyde(**7**)、亚油酸甲酯(**8**)、3,7,11,15-tetramethylhexadec-2-en-1-ol(**9**)、α-亚麻酸(**10**)、3,7,11,15-tetramethyl-*n*-octadac-13-en-3,4,6,7,8,11-hexol-12-one(**11**)、对羟基苯甲酸(**12**)、2,4-二羟基苯甲酸甲酯(**13**)、桂皮酸(**14**)和 3,4-二羟基苯甲酸(**15**)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。经抗病毒活性筛选,以上化合物均未表现出抗 RSV 和 HSV-1 活性;抗炎活性筛选结果表明,化合物 **1**~**7**、**14** 对 LPS 诱导的 RAW 264.7 巨噬细胞 NO 释放有一定的抑制作用。

关键词:长萼爵床;化学成分;结构鉴定;抗炎活性

中图分类号:R284.2;R93　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1001-6880(2021)8-1326-07

DOI:10.16333/j.1001-6880.2021.8.008

Chemical constituents of *Justicia calycina* (Nees)

LI Can-jie[1], LIN Ding-chai[1], XU Wei-bin[1], Cai Jun-xing[1],
WANG Wen-zhi[1], ZHANG Yu-bo[1,2], LI Yao-lan[1], WANG Guo-cai[1]*

[1]*Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, College of Pharmacy, Jinan University;*
[2]*Department of Pharmacology, School of Medicine, Jinan University, Guangzhou 510632, China*

Abstract: To study the chemical constituents of *Justicia calycina* (Nees). The 95% ethanol extract of *Justicia calycina* was separated and purified with commonly chromatographic methods (silica gel, Sephadex LH-20, ODS columns, and preparative HPLC). The structures of isolates were elucidated by extensive analysis of spectroscopic data (including IR, UV, HRESIMS and 1D NMR) and physicochemical properties. As a result, fifteen compounds were isolated from *J. calycina* and identified as lupeol (**1**), α-spinasterol (**2**), corchoionoside C (**3**), 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenoxy]-1,3-propane-diol (**4**), 4-(2,3- dihydro-3-hydroxymethyl-5-(3-hydroxypropyl)-7-methoxybenzofuran-2-yl)-2-methoxyphenol (**5**), 5-styrylfuran-2- carboxylic acid methyl ester (**6**), ferulyl aldehyde (**7**), (9*E*,12*E*)-methyl octadeca-9,12-dienoate (**8**), 3,7,11,15- tetramethylhexadec-2-en-1-ol (**9**), α-linolenic acid (**10**), 3,7,11,15-tetramethyl-*n*-octadac-13-en-3,4,6,7,8,11-hexol- 12-one (**11**), 4-hydroxybenzoic acid (**12**), 5-styrylfuran-2-carboxylic acid methyl ester (**13**), cinnamic acid (**14**) and 3,4-dihydroxy-benzoic acid (**15**). All of the above compounds were isolated from this plant for the first time. The results of antiviral assays indicated that none of the above compounds exhibit anti-RSV and anti-HSV-1 activities. The results of anti-inflammatory assay showed that compounds **1-7**, **14** show certain inhibitory activities on release of NO in RAW264.7 macrophages induced by LPS.

Key words: *Justicia calycina* (Nees); chemical constituent; structural identification; anti-inflammatory activity

收稿日期:2020-12-22　　接受日期:2021-05-31

基金项目:国家重点研发计划-中医药现代化研究专项(2017YFC1703800)

* 通信作者 Tel:86-20-85221559;E-mail:twangguocai@jnu.edu.cn

爵床科(Acanthaceae)爵床属(*Justicia*)植物全球约 600 种,主要分布在热带地区,包括印度、非洲和南美巴西等[1];根据爵床属植物的化学成分和药理活性研究的报道,该属植物富含木脂素、三萜、黄

酮及脂肪酸等化合物,显示出明显的抗肿瘤、抗病毒和抗炎活性[2-5],具有广阔的开发潜力。

长萼爵床 *Justicia calycina* (Nees)主要分布在南美洲亚马逊热带雨林地区[6],其药用部位为干燥全草,作为厄瓜多尔地区的药用植物之一,在当地用于治疗感冒咳嗽、结膜炎、湿疹和癣疮等。据文献报道,长萼爵床新鲜叶子和花中富含精油,通过 GC-MS 进行成分测定鉴定出 63 种化合物,主要成分是单萜和倍半萜[7],而对该植物化学成分进行系统研究的报道较少。为了合理开发利用该植物资源,为其药用作用提供科学依据,本实验对长萼爵床全草 95% 乙醇提取物进行化学成分研究,并对分离得到的化合物进行抗 RSV、HSV-1 活性筛选和抗炎活性筛选。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

SHIMADZU LC-2030C 3D 型分析型高效液相色谱仪(日本 SHIMADZU 公司);CBM-20- A 型制备型高效液相色谱仪(日本 SHIMADZU 公司);Agilent 6210 ESI/TOF 型(美国 Agilent 公司)质谱仪;JASCO V-550 可见光/紫外光谱仪(日本 JASCO 公司);Bruker AV-400/AV-500/AV-600 MHz 型(德国 Bruker 公司)核磁共振波谱仪;JASCO FI/IR-480 Plus Fourier transform 型红外光谱仪(日本 JASCO 公司);Cosmosil $5C_{18}$-MS-II(4.6 mm × 250 mm,5 μm)分析色谱柱;Cosmosil $5C_{18}$-MS-II 色谱柱(20 mm × 250 mm,5 μm)制备色谱柱;柱色谱硅胶(80 ~ 100 目、200 ~ 300 目,青岛海洋化工厂);Sephadex LH-20 色谱填料(瑞典 Pharmacia 公司);ODS 色谱填料(德国 Merck 公司);硅胶 GF_{254} 薄层板(烟台化学工业研究所);色谱纯甲醇(山东禹王公司);其余试剂均为山东禹王公司分析纯试剂。

实验所用长萼爵床药材于 2018 年 1 月采自南美洲厄瓜多尔亚马逊热带雨林地区,经暨南大学药学院周光雄教授鉴定为爵床科爵床属植物长萼爵床 *Justicia calycina* (Nees) 的干燥全草,标本(No. 20180130)存于暨南大学中药及天然药物研究所。

1.2 实验方法

1.2.1 提取分离

取干燥长萼爵床全草 2.0 kg,粉碎,用 95% 乙醇渗漉提取 3 次,合并提取液后减压浓缩,得到总浸膏 100.0 g。将总浸膏进行硅胶柱层析(200 ~ 300 目),以二氯甲烷-甲醇(100∶0→0∶100,V/V)梯度洗脱,经 TLC 以及高效液相分析后合并得到 5 个馏分(Fr. 1 ~ 5)。Fr. 1 经 ODS 柱层析以甲醇-水体系(40∶60→100∶0,V/V)梯度洗脱,再经制备型高效液相色谱分离纯化后得到化合物 **4**(9.3 mg)、**5**(6.5 mg)和 **6**(7.5 mg)。Fr. 2 经 Sephadex LH-20 柱色谱以二氯甲烷-甲醇(1∶1)分离纯化,再经制备型高效液相色谱分离纯化后得到化合物 **13**(10.0 mg)、**14**(10.0 mg)、**15**(4.1 mg)。Fr. 3 经制备型高效液相色谱分离纯化后得到化合物 **7**(8.2 mg)、**8**(4.8 mg)和 **9**(5.3 mg)。Fr. 4 经 ODS 柱层析以甲醇-水体系(10∶90→100∶0,V/V)梯度洗脱,再经 Sephadex LH-20 柱色谱以二氯甲烷-甲醇(1∶1)分离纯化,最后经制备型高效液相色谱分离纯化后得到化合物 **1**(6.3 mg)、**2**(7.6 mg)和 **3**(10.4 mg)。Fr. 5 经制备型高效液相色谱分离纯化后得到化合物 **10**(10.2 mg)、**11**(11.8 mg)和 **12**(6.6 mg)。化合物 **1** ~ **15** 的化学结构如图 1 所示。

1.2.2 抗 RSV 及 HSV-1 活性筛选

以呼吸道合胞病毒(respiratory syncytial virus,RSV)和单纯疱疹病毒 1 型(herpes simplex virus type 1,HSV-1)为研究对象,以 10 μM 利巴韦林(ribavirin)为抗 RSV 活性测试阳性药物组,以 10 μM 阿昔洛韦(aciclovir)为抗 HSV-1 活性测试阳性药物组,对分离得到的化合物在浓度为 3.125、6.25、12.5、25、50、100 μM 的浓度下,进行抗 RSV 和 HSV-1 活性筛选。

抗 RSV 活性测试所用的 Hep-2 细胞(抗 HSV-1 活性测试采用 Vero 细胞)接种于 96 孔细胞培养板中,于 37 ℃、5% 培养箱中培养并长成细胞单层。弃去细胞培养液,每孔加入 50 μL 样品和 50 μL 100 × $TCID_{50}$ 的病毒稀释液,设置阳性药物组、病毒对照组和细胞对照组,置 37 ℃、5% 培养箱中培养。培养 48 ~ 72 h,待病毒对照组完全病变后,记录各组病毒病变情况。

1.2.3 抗炎活性筛选

采用 Griess 法检测对 LPS 诱导下 RAW 264.7 巨噬细胞分泌 NO 的抑制作用。RAW 264.7 巨噬细胞接种于 96 孔细胞培养板中,37 ℃、5% 培养箱中培养并长成细胞单层后加入 100 μL 不同浓度的待测样品(其浓度分别为 3.125、6.25、12.5、25、50、100 μM),培养箱中培养 1 h 后加入 100 μL 的 LPS(1 μg/mL),同时设置阳性对照组、模型组和空白对照组,继续培养 12 h。将上清液与等体积的 Griess

试剂混合,用酶联免疫检测仪测定混合物在 550 nm 处的吸光度,同时采用 MTT 法测定细胞毒性。

2 结果

2.1 结构鉴定

化合物 1 白色针晶($CHCl_3$);mp. 214 ~ 216 ℃;浓硫酸-香草醛反应显蓝紫色。ESI-MS:*m/z* 449 $[M+Na]^+$。^1H NMR(600 MHz,$CDCl_3$)δ:4.68(1H,s,H-29a),4.57(1H,s,H-29b),3.19(1H,dd,*J* = 11.2,4.8 Hz,H-3),2.37(1H,m,H-19),1.68(3H,s,H-30),1.03(3H,s,H-28),0.97(3H,s,H-27),0.94(3H,s,H-26),0.83(3H,s,H-25),0.79(3H,s,H-24),0.76(3H,s,H-23);^{13}C NMR(150 MHz,$CDCl_3$)δ:38.9(C-1),27.6(C-2),79.2(C-3),39.0(C-4),55.4(C-5),21.1(C-6),34.4(C-7),41.0(C-8),50.6(C-9),37.3(C-10),18.5(C-11),25.3(C-12),38.2(C-13),43.0(C-14),27.6(C-15),35.7(C-16),43.2(C-17),48.5(C-18),48.1(C-19),151.1(C-20),30.0(C-21),40.2(C-22),28.1(C-23),19.5(C-24),16.3(C-25),16.1(C-26),14.7(C-27),15.5(C-28),109.5(C-29),18.1(C-30)。以上数据与文献[8]报道基本一致,故鉴定化合物 **1** 为羽扇豆醇。

化合物 2 白色针晶($CHCl_3$);mp. 171 ~ 173 ℃;浓硫酸-香草醛反应显蓝紫色。ESI-MS:*m/z* 435 $[M+Na]^+$。^1H NMR(600 MHz,$CDCl_3$)δ:5.15(1H,m,H-7),5.16(1H,dd,*J* = 15.2,8.8 Hz,H-22),5.03(1H,dd,*J* = 15.1,8.8 Hz,H-23),3.60(1H,m,H-3),1.03(3H,d,*J* = 6.6 Hz,H-21),0.85(3H,d,*J* = 6.4 Hz,H-27),0.80(3H,m,H-26),0.79(3H,m,H-19),0.55(3H,m,H-18);^{13}C NMR(150 MHz,$CDCl_3$)δ:37.3(C-1),31.6(C-2),71.2(C-3),38.1(C-4),40.4(C-5),29.8(C-6),117.6(C-7),139.7(C-8),49.6(C-9),34.4(C-10),21.7(C-11),39.6(C-12),43.4(C-13),55.3(C-14),23.2(C-15),28.7(C-16),56.1(C-17),12.2(C-18),13.2(C-19),41.0(C-20),21.2(C-21),138.3(C-22),129.6(C-23),51.4(C-24),32.0(C-25),21.5(C-26),19.1(C-27),25.6(C-28)。以上数据与文献[9]报道基本一致,故鉴定化合物 **2** 为 α-菠甾醇。

化合物 3 淡黄色油状物(CH_3OH);浓硫酸-香草醛反应显棕黑色。ESI-MS:*m/z* 409 $[M+Na]^+$。^1H NMR(500 MHz,CD_3OD)δ:5.99(1H,d,*J* = 15.6 Hz,H-7),5.90(1H,s,H-4),5.74(1H,dd,*J* = 15.6,7.2 Hz,H-8),4.56(1H,m,H-9),4.31(1H,d,*J* = 7.8 Hz,H-1′),2.61(1H,d,*J* = 17.0 Hz,H-2a),2.20(1H,d,*J* = 17.0 Hz,H-2b),1.97(3H,s,H-13),1.31(3H,d,*J* = 6.5 Hz,H-10),1.06(3H,s,H-11),1.04(3H,s,H-12);^{13}C NMR(125 MHz,CD_3OD)δ:42.4(C-1),50.8(C-2),201.2(C-3),127.1(C-4),167.1(C-5),80.0(C-6),133.8(C-7),133.7(C-8),74.6(C-9),22.2(C-10),19.5(C-11),23.5(C-12),24.7(C-13),101.3(C-1′),75.0(C-2′),78.2(C-3′),71.7(C-4′),78.4(C-5′),62.8(C-6′)。以上数据与文献[10]报道基本一致,故鉴定化合物 **3** 为 corchoionoside C。

化合物 4 淡黄色油状物(CH_3OH);浓硫酸-香草醛反应显紫色。ESI-MS:*m/z* 401 $[M+Na]^+$。^1H NMR(400 MHz,CD_3OD)δ:6.64 ~ 7.01(6H,m,Ar-H),4.85(1H,m,H-7),4.30(1H,m,H-8),3.85(2H,m,H-9),3.81(3H,s,3′-OCH_3),3.80(3H,s,3-OCH_3),3.56(2H,m,H-9′),2.61(3H,t,*J* = 7.8 Hz,H-7′),1.77 ~ 1.81(2H,m,H-8′);^{13}C NMR(100 MHz,CD_3OD)δ:134.2(C-1),114.0(C-2),147.0(C-3),147.3(C-4),115,7(C-5),121.1(C-6),86.7(C-7),74.2(C-8),62.3(C-9),138.2(C-1′),111.8(C-2′),148.8(C-3′),151.9(C-4′),119.7(C-5′),121.9(C-6′),35.7(C-7′),32.8(C-8′),62.3(C-9′),56.4(3-OCH_3),56.5(3′-OCH_3)。以上数据与文献[11]报道基本一致,故鉴定化合物 **4** 为 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-[4-(3- hydroxypropyl)-2-methoxy- phenoxy]-1,3-propanediol。

化合物 5 无色油状物(CH_3OH);浓硫酸-香草醛反应显蓝紫色。ESI-MS:*m/z* 383 $[M+Na]^+$。^1H NMR(400 MHz,CD_3OD)δ:6.97(1H,d,*J* = 1.4 Hz,H-2′),6.83(1H,d,*J* = 1.6 Hz,H-3′),6.79(1H,s,H-2),6.77(1H,s,H-6′),6.74(1H,s,H-5),5.51(1H,d,*J* = 6.1 Hz,H-7′),3.87(3H,s,H-5′),3.83(3H,s,H-3),3.80(1H,m,H-9a),3.59(2H,t,*J* = 6.2 Hz,H-9′),3.49(1H,m,H-9b),2.65(1H,t,*J* = 7.4 Hz,H-7),1.84(1H,m,H-8),1.81(2H,m,H-8′);^{13}C NMR(100 MHz,CD_3OD)δ:135.0(C-1),110.7(C-2),149.2(C-3),147.7(C-4),116.3(C-5),119.9(C-6),89.1(C-7),55.6(C-8),65.1(C-9),130.1(C-1′),114.3(C-2′),145.4(C-3′),147.7(C-4′),137.1(C-5′),118.1(C-6′),35.9(C-7′),33.0(C-8′),62.4(C-9′),56.9(3-OCH_3),56.5(3′-

OCH_3)。以上数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定化合物 **5** 为 4-(2,3-dihydro-3-hydroxymethyl-5-(3-hydroxypropyl)-7-methoxy-benzofuran-2-yl)-2-methoxyph-enol。

化合物 6　白色粉末($CHCl_3$);浓硫酸-香草醛反应显棕黑色。ESI-MS:*m/z* 251 $[M+Na]^+$。^1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ:7.52(1H,d,*J* = 16.0 Hz,H-11),7.49 ~ 7.51(2H,m,H-2,H-6),7.34 ~ 7.39(3H,m,H-3,H-4,H-5),6.60(1H,d,*J* = 16.0 Hz,H-10),5.97(1H,d,*J* = 2.2 Hz,H-7),5.54(1H,d,*J* = 2.2 Hz,H-8),3.84(3H,s,H-14);^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ:135.3(C-1),127.6(C-2),129.1(C-3),129.7(C-4),129.1(C-5),127.6(C-6),136.2(C-7),118.7(C-8),158.9(C-9),101.6(C-10),89.0(C-11),163.7(C-12),171.5(C-13),56.1(C-14)。以上数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定化合物 **6** 为 5-styrylfuran-2- carboxylic acid methyl ester。

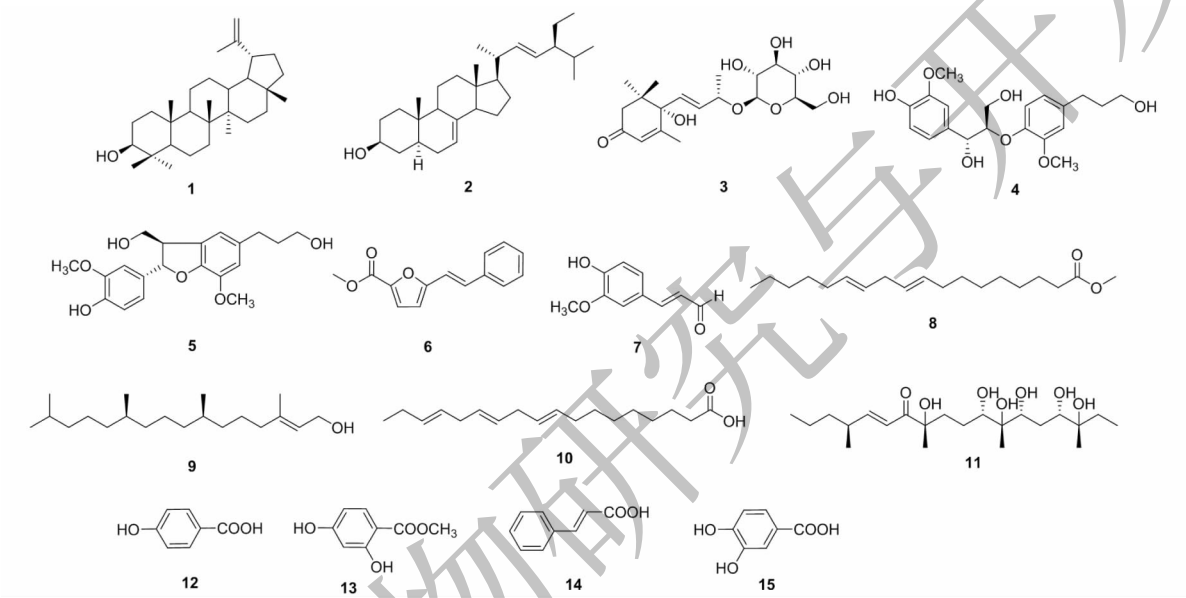

图 1　化合物 1 ~ 15 的化学结构

Fig. 1　The chemical structures of compounds **1-15**

化合物 7　淡黄色针晶($CHCl_3$);mp. 83 ~ 85 ℃;浓硫酸-香草醛反应显绿色。ESI-MS:*m/z* 201 $[M+Na]^+$。^1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ:9.66(1H,d,*J* = 7.7 Hz,H-1),7.38(1H,d,*J* = 15.8 Hz,H-3),7.13(1H,s,H-2′),7.07(1H,d,*J* = 8.1 Hz,H-6′),6.97(1H,d,*J* = 8.1 Hz,H-5′),6.56(1H,dd,*J* = 15.9,7.8 Hz,H-2),3.95(3H,s,3′-OCH_3);^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ:193.7(C-1),115.1(C-2),153.2(C-3),126.6(C-1′),124.2(C-2′),147.1(C-3′),149.1(C-4′),109.6(C-5′),126.6(C-6′),56.2(3′-OCH_3)。以上数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定化合物 **7** 为 ferulyl aldehyde。

化合物 8　无色油状物($CHCl_3$);ESI-MS:*m/z* 317 $[M+Na]^+$。^1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ:5.35(4H,m,H-9,H-10,H-12,H-13),3.66(3H,s,1′-OCH_3),2.76(2H,t,*J* = 5.9 Hz,H-11),2.30(2H,t,*J* = 7.5 Hz,H-2),2.05(4H,m,H-8,H-14),1.61(2H,m,H-3),1.25 ~ 1.38(8H,m,H-4,H-7,H-15,H-17),0.88(3H,t,*J* = 6.9 Hz,H-18);^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ:174.6(C-1),34.3(C-2),22.8(C-3),29.3(C-4),29.3(C-5),29.6(C-6),29.8(C-7),27.4(C-8),130.3(C-9),128.1(C-10),25.9(C-11),128.3(C-12),130.4(C-13),27.4(C-14),29.4(C-15),31.7(C-16),22.8(C-17),14.3(C-18),51.6(1′-OCH_3)。以上数据与文献[15]报道基本一致,故鉴定化合物 **8** 为亚油酸甲酯。

化合物 9　无色油状物($CHCl_3$);ESI-MS:*m/z* 319 $[M+Na]^+$。^1H NMR(500 MHz, DMSO-d_6) δ:5.24(1H,t,*J* = 6.3 Hz,H-2),3.92(2H,d,*J* = 6.3 Hz,H-1),1.91(1H,m,H-4),1.55(3H,s,H-17),1.36(2H,m,H-5),1.34(1H,m,H-6a),1.30(2H,m,H-7),1.26(1H,m,H-6b),1.23(4H,m,H-9,H-

天然产物研究与开发

13),1.16(3H,m,H-8a,H-10a,H-12a),1.07(2H,m,H-14),1.03(3H,m,H-8b,H-10b,H-12b),0.84(6H,d,J = 6.7 Hz,H-16,H-20),0.81(6H,d,J = 6.8 Hz,H-18,H-19);^{13}C NMR(125 MHz,DMSO-d_6)δ:57.5(C-1),125.3(C-2),135.5(C-3),39.2(C-4),24.6(C-5),36.0(C-6),32.0(C-7),36.8(C-8),23.8(C-9),36.8(C-10),32.1(C-11),36.6(C-12),24.2(C-13),38.8(C-14),27.4(C-15),22.4(C-16),15.8(C-17),19.6(C-18),19.6(C-19),22.5(C-20)。以上数据与文献[16]报道基本一致,故鉴定化合物 **9** 为 3,7,11,15-tetra- methylhexadec-2-en-1-ol。

化合物 10 白色蜡状固体($CHCl_3$);ESI-MS:m/z 301 [M + Na]$^+$。^{1}H NMR(400 MHz,$CDCl_3$)δ:5.28 ~ 5.42(6H,m,H-9,H-10,H-12,H-13,H-15,H-16),2.80(2H,m,H-11,H-14),0.97(3H,t,J = 7.6 Hz,H-18);^{13}C NMR(100 MHz,$CDCl_3$)δ:179.6(C-1),34.2(C-2),24.8(C-3),29.2(C-4),29.2(C-5),29.7(C-6),29.3(C-7),27.4(C-8),132.1(C-9),127.3(C-10),25.7(C-11),128.4(C-12),128.4(C-13),25.8(C-14),127.9(C-15),130.4(C-16),20.7(C-17),14.4(C-18)。以上数据与文献[17]报道基本一致,故鉴定化合物 **10** 为 α-亚麻酸。

化合物 11 白色晶体($CHCl_3$);mp. 218 ~ 220 ℃;浓硫酸-香草醛反应显紫色。ESI-MS:m/z 441 [M + Na]$^+$。^{1}H NMR(400 MHz,DMSO-d_6)δ:6.11(1H,m,H-14),5.60(1H,d,J = 2.0 Hz,H-13),4.40(1H,m,H-8),4.32(1H,m,H-6),3.75(1H,m,H-4),2.19(1H,dd,J = 13.1,4.1 Hz,H-15),1.82(2H,m,H-16),1.67(2H,m,H-10),1.60(2H,d,J = 5.8 Hz,H-9),1.52(2H,m,H-5),1.50(2H,m,H-17),1.24(2H,dd,J = 11.2,5.1 Hz,H-2),1.06(3H,s,H-20),1.04(6H,s,H-19,H-22),0.82(3H,s,H-1),0.75(3H,s,H-18);^{13}C NMR(100 MHz,DMSO-d_6)δ:20.3(C-1),37.6(C-2),83.0(C-3),66.6(C-4),48.7(C-5),66.8(C-6),68.7(C-7),76.2(C-8),46.9(C-9),44.4(C-10),75.7(C-11),202.6(C-12),120.4(C-13),165.2(C-14),50.1(C-15),40.2(C-16),29.0(C-17),17.1(C-18),20.9(C-19),23.8(C-20),26.1(C-21),29.9(C-22)。以上数据与文献[18]报道基本一致,故鉴定化合物 **11** 为 3,7,11,15-tetramethyl-*n*-octadac-13-en-3,4,6,7,8,11-hexol-12-one。

化合物 12 白色针晶(CH_3OH),mp. 214 ~ 215 ℃;与三氯化铁反应生成黄色无定形沉淀。ESI-MS:m/z 161 [M + Na]$^+$。^{1}H NMR(400 MHz,CD_3OD)δ:7.48(2H,d,J = 8.1 Hz,H-2,H-6),6.77(2H,d,J = 8.1 Hz,H-3,H-5);^{13}C NMR(100 MHz,CD_3OD)δ:122.8(C-1),131.7(C-2),115.8(C-3),163.6(C-4),115.8(C-5),131.7(C-6),169.3(C-7)。以上数据与文献[19]报道基本一致,故鉴定化合物 **12** 为对羟基苯甲酸。

化合物 13 白色固体($CHCl_3$);三氯化铁反应呈紫色。ESI-MS:m/z 191 [M + Na]$^+$。^{1}H NMR(400 MHz,$CDCl_3$)δ:10.95(1H,s,4-OH),7.74(1H,d,J = 8.5 Hz,H-6),6.39(1H,d,J = 6.3 Hz,H-5),6.36(1H,s,H-3),3.91(3H,s,7-OCH_3);^{13}C NMR(100 MHz,$CDCl_3$)δ:105.8(C-1),162.1(C-2),103.1(C-3),163.7(C-4),107.8(C-5),131.9(C-6),170.3(C-7),52.0(7-OCH_3)。以上数据与文献[20]报道基本一致,故鉴定化合物 **13** 为 2,4-二羟基苯甲酸甲酯。

化合物 14 白色粉末($CHCl_3$);浓硫酸-香草醛反应显棕黑色。ESI-MS:m/z 171 [M + Na]$^+$。^{1}H NMR(400 MHz,$CDCl_3$)δ:7.79(1H,d,J = 15.8 Hz,H-3),7.56(2H,m,H-2′,H-6′),7.42(3H,m,H-3′,H-4′,H-5′),6.47(1H,d,J = 15.8 Hz,H-2);^{13}C NMR(100 MHz,$CDCl_3$)δ:171.1(C-1),117.3(C-2),147.1(C-3),134.2(C-1′),129.1(C-2′),128.5(C-3′),130.8(C-4′),128.5(C-5′),129.1(C-6′)。以上数据与文献[21]报道基本一致,故鉴定化合物 **14** 为桂皮酸。

化合物 15 白色粉末(CH_3OH);ESI-MS:m/z 177 [M + Na]$^+$。^{1}H NMR(400 MHz,CD_3OD)δ:7.45(1H,d,J = 8.6 Hz,H-6),7.42(1H,s,H-2),6.82(1H,d,J = 8.4 Hz,H-5);^{13}C NMR(100 MHz,CD_3OD)δ:123.2(C-1),115.8(C-2),146.0(C-3),151.5(C-4),117.7(C-5),123.9(C-6),170.3(C-7)。以上数据与文献[22]报道基本一致,故鉴定化合物 **15** 为 3,4-二羟基苯甲酸。

2.2 抗 RSV 及 HSV-1 活性筛选结果

对长萼爵床中分离得到的 15 个化合物的抗 RSV 和 HSV-1 活性进行筛选,分别以利巴韦林、阿昔洛韦为阳性对照。结果显示,化合物 **1 ~ 15** 均未表现出抗 RSV 和 HSV-1 活性(IC_{50} > 100 μM)。

天然产物研究与开发

2.3 抗炎活性筛选结果

本试验采用 Griess 法检测对 LPS 诱导下 RAW 264.7 巨噬细胞分泌 NO 的抑制作用。结果表明,化合物 **1** ~ **7**、**14** 对 LPS 诱导的 RAW264.7 巨噬细胞分泌 NO 的释放均显示一定的抑制作用。结果如表 1 所示。

表 1 化合物 1 ~ 15 抗炎活性筛选结果($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 1 Anti-inflammatory activities of compounds **1-15** ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	CC_{50}(μM)[a]	IC_{50}(μM)[b]	SI[c]
1	>100	12.55 ± 1.23	>7.9
2	>100	80.12 ± 1.55	>1.6
3	>100	40.12 ± 1.15	>2.5
4	>100	37.02 ± 2.11	>2.7
5	>100	25.15 ± 1.54	>4.0
6	>100	12.7 ± 1.96	>7.9
7	>100	15.11 ± 1.90	>6.6
8	>100	>100	–
9	>100	>100	–
10	>100	>100	–
11	>100	>100	–
12	>100	>100	–
13	>100	>100	–
14	>100	93.04 ± 1.16	>1.1
15	>100	>100	–
地塞米松 Dexamethasone	>100	9.60 ± 1.66	>10.4

注:地塞米松为阳性对照药;[a] 以 MTT 法测定细胞毒性;[b] 以 Griess 法进行抗炎活性筛选;[c]SI = CC_{50}/ IC_{50}。

Note: Dexamethasone was used as positive control; [a]CC_{50} was evaluated by MTT assay; [b]IC_{50} was detected by Griess assay; [c]SI value equals to CC_{50}/IC_{50}.

3 结论

本实验对厄瓜多尔药用植物长萼爵床中的化学成分进行了研究,对其 95% 乙醇提取物进行了化合物的分离和鉴定,从中分离、鉴定出了 15 个化合物,包括三萜类、木脂素类、脂肪酸类、苯甲酸类化合物及其他类化合物,所有化合物均是首次从该植物中分离得到。本实验深入地了解该植物的化学成分,提供了长萼爵床更为丰富的化学信息。据文献报道[2-5],该属植物有抗病毒活性和抗炎活性,本文对分离得到的 15 个化合物的抗 RSV 和 HSV-1 活性进行测试,与阳性对照组相比,化合物 **1** ~ **15** 均未表现出抗 RSV 和 HSV-1 活性;经抗炎活性筛选发现,化合物 **1** ~ **7**、**14** 有较好的抑制 NO 生成的活性。对于长萼爵床中抗病毒、抗炎活性的化学成分还需进一步的探索与研究,为更好地开发利用该植物、丰富该植物化学成分的种类和探究其有效活性成分奠定了一定的理论基础。

参考文献

1 Duan PN. Seed morphology of Acanthaceae and its systematic implications[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University(南京林业大学),2013.

2 Liu WK, Chen SQ, Shao MG, et al. Advances on chemical compositions and pharmacological studies of *Justicia*[J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发),2012,24:539-549.

3 Tsao LT, Lin CN, Wang JP. Justicidin A inhibits the transport of tumor necrosis factor-alpha to cell surface in lipopolysaccharide-stimulated RAW 264.7 macrophages[J]. Mol pharmacol,2004,65:1063-1069.

4 Sanmugapriya E, Shanmugasundaram P, Venkataraman S. Anti-inflammatory activity of *Justicia prostrata* gamble in acute and sub-acute models of inflammation[J]. Inflammopharm,2005,13(5-6):493-500.

5 Asano J, Chiba K, Tada M, et al. Antiviral activity of lignans and their glycosides from *Justicia procumbens*[J]. Phytochemistry,1996,42:713-717.

6 Agirlayne SR, Andre SB, Cintia KA. Flora of the cangas of Serra dos Carajás, Pará, Brazil: Acanthaceae[J]. Rodriguésia,2017,68:887-903.

7 Nascimento AF, Camara CA, Moraes MM, et al. Composition of essential oil from leaves and flowers of *Justicia calycina* from the Amazon Rainforest, Brazil[J]. Chem Nat Compd,

天然产物研究与开发

2020,56:927-929.

8 Wei J, Yang XS, Zhu HY, et al. Chemical constituents of *Vaccinium carlesii*[J]. Guihaia(广西植物),2008,28:558-560.

9 Zhang LJ, Yang XD, Xu LZ, et al. A new sterol glycoside from *Securidaca inappendiculata*[J]. J Asian Nat Prod Res, 2005,7:649-653.

10 Wang LN, Jin MY, Feng D, et al. Hydrosoluble chemical constituents in *Sanguisorba officinalis* (Ⅱ)[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2019,50:3017-3023.

11 Gu CZ, Liu FF, Yao YC, et al. Study on chemical components from leaves of *Mangifera indica* L.[J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发),2013,25(1):36-39.

12 Li ZQ, Tang NH, Zhang YM, et al. Chemical constituents of *Taxodium ascendens*[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2008,39:645-648.

13 Zhang M, Zhang CF, Sun QS, et al. Two New Compounds from *Lindera chunii* Merr.[J]. Chin Chem Lett, 2006, 17(10):1325-1327.

14 Wang LQ, Wu MM, Huang JA, et al. Chemical constituents of *Eria spicata*[J]. Chem Nat Compd,2012,48(1):168-169.

15 Liu LL, Xu YB, Wang XT, et al. Isolation and identification of chemical components of yacon leaves[J]. Asia-Pac Tradit Med(亚太传统医药),2016,12(11):23-24.

16 Wei H, Wu GH, Yang X, et al. Chemical constituents in leaves of *Cyclosorus parasiticus*[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2013,44:2354-2357.

17 Kong NN, Fang ST, Liu Y, et al. Nonflavonoid constituents from leaves of *Apocynum venetum*[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2013,44:3114-3118.

18 Abdullah ST, Hamid H, Alam MS, et al. Two new phytoconstituents from *Rumex maritimus*[J]. Indian J Chem B,2008, 47:619-622.

19 Feng XL, Xin HL, Zhang L, et al. Chemical constituents of *Capparis spinosa*(Ⅰ)[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2009,40(S1):106-108.

20 Luo M, Huang XZ, Li YH, et al. Chemical constituents of aboveground part of *Dolichos falcata* Klein.[J]. J Yunnan Minzu Univ:Nat Sci(云南民族大学学报:自科版),2018, 27(1):1-4.

21 Xia LZ, Zhou M, Xiao YH, et al. Chemical constituents from *Helwingia japonica*[J]. Chin J Nat Med(中国天然药物), 2010,8(1):16-20.

22 Ding HW, Li FF, Song SJ. Chemical constituents from *Portulaca oleracea* L.[J]. J Shenyang Pharm Univ(沈阳药科大学学报),2009,26:878-881.

《天然产物研究与开发》青年编委会

青年编委(以姓氏笔划为序)

Members

王红兵	戈惠明	尹文兵	尹　胜	吕兆林	刘相国
WANG Hongbing	GE Huiming	YIN Wenbing	YIN Sheng	LYU Zhaolin	LIU Xiangguo
孙昊鹏	孙桂波	李良成	李国友	邱　莉	汪海波
SUN Haopeng	SUN Guibo	LI Liangcheng	LI Guoyou	QIU Li	WANG Haibo
沐万孟	张炳火	张德武	陈益华	林昌俊	欧阳杰
MU Wanmeng	ZHANG Binghuo	ZHANG Dewu	CHEN Yihua	LIN Changjun	OUYANG Jie
易华西	罗应刚	周　文	胡友财	袁　涛	夏永刚
YI Huaxi	LUO Yinggang	ZHOU Wen	HU Youcai	YUAN Tao	XIA Yonggang
高慧敏	唐金山	黄胜雄	韩秀珍	韩淑燕	曾克武
GAO Huimin	TANG Jinshan	HUANG Shengxiong	HAN Xiuzhen	HAN Shuyan	ZENG Kewu
蓝蔚青	廖晨钟	薛永波			
LAN Weiqing	LIAO Chenzhong	XUE Yongbo			