

白花地胆草的抗菌活性成分研究

王蓓^{1,2,3}, 梅文莉², 左文健², 曾艳波², 刘国道^{3*}, 戴好富^{2*}

(1. 海南大学园艺园林学院, 海口 570228; 2. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所, 海南省黎药资源天然产物研究与利用重点实验室, 海口 571101; 3. 中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所, 海南 儋州 571737)

摘要: 从白花地胆草(*Elephantopus tomentosus* Linn.)全草的乙醇提取物中分离得到9个化合物,通过波谱分析,鉴定其结构分别为:表木栓醇(1)、羽扇豆醇(2)、6-deoxyisojacareubin(3)、桦木酸(4)、熊果酸(5)、阿魏酸(6)、3-甲酰吲哚(7)、半夏酸(8)和30-醛基羽扇豆醇(9)。所有化合物均为首次从白花地胆草中分离得到。用滤纸片琼脂扩散法测定上述化合物的抗菌活性,结果表明,化合物6和7对金黄色葡萄球菌的生长有抑制作用,化合物6和8对烟草青枯病菌的生长有抑制作用。

关键词: 白花地胆草; 菊科; 化学成分; 抗菌活性

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2012.04.016

Antibacterial Activity Components from *Elephantopus tomentosus*

WANG Bei^{1,2,3}, MEI Wen-li², ZUO Wen-jian², ZENG Yan-bo², LIU Guo-dao^{3*}, DAI Hao-fu^{2*}

(1. Horticultural and Garden College, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Hainan Key Laboratory for Research and Development of Natural Products from Li Folk Medicine, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China; 3. Tropical Crops Genetic Resources Institute, Chinese Academy of Tropical Agriculture Sciences, Danzhou 571737, China)

Abstract: Nine compounds were isolated from the ethanolic extract from the whole plant of *Elephantopus tomentosus* Linn. On the basis of spectral data, their structures were identified as epifriedelanol (1), lupeol (2), 6-deoxyisojacareubin (3), butulinic acid (4), ursolic acid (5), ferulic acid (6), 3-formylindole (7), pinellic acid (8) and 30-oxo-lupeol (9), respectively. All compounds were obtained from *Elephantopus tomentosus* for the first time. Compounds 6 and 7 had inhibitory effect on *Staphylococcus aureus*, as well as compounds 6 and 8 exhibited inhibitory effects on *Ralstonia solanacearum* by paper disk diffusion method.

Key words: *Elephantopus tomentosus*; Asteraceae; Chemical constituent; Antibacterial activity

白花地胆草(*Elephantopus tomentosus* Linn.)为菊科(Asteraceae)地胆草属植物。地胆草属植物全世界约有32种,广泛分布于热带地区,我国有白花地胆草和地胆草2种,分布于华南和西南地区^[1]。白花地胆草具有清热、凉血、利湿的功效,是我国华南地区,尤其是港台地区的常用民间药^[2]。前人对白花地胆草的化学成分研究集中在地上部分,其主要成分为倍半萜内酯^[3-4]。文献报道其水煎煮液和乙醇提取液对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄

球菌均有抑制作用^[5]。我们对白花地胆草全草的化学成分和抗菌活性进行了研究,从中分离得到9个化合物。本文报道其分离方法、结构鉴定和生物活性结果。

1 材料和方法

1.1 材料

植物样品于2010年10月采自海南省昌江县霸王岭,经中国热带农业科学院热带生物技术研究所

收稿日期: 2011-10-21 接受日期: 2011-12-20

基金项目: 中央级公益性行业(农业)科研专项基金(nyhyzx07-022)资助

作者简介: 王蓓(1986.9~),女,硕士研究生,研究方向为南药学(南药药用活性成分研究)。

* 通讯作者 Corresponding authors. E-mails: hfdai2001@yahoo.com.cn; liuguodao@scuta.edu.cn

所代正福副研究员鉴定为菊科地胆草属白花地胆草(*Elephantopus tomentosus* Linn.), 植物凭证标本(ET201010)存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。

金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*) ATCC51650 由海南省药品检验所提供; 烟草青枯病菌(*Ralstonia solanacearum*)由云南大学生物资源保护与利用重点实验室莫明和教授提供。

1.2 仪器和试剂

北京泰克 X-5 型显微熔点仪(温度未校正); API QSTAR Pulsar 质谱仪; Brucker AV-400 型超导核磁仪(TMS 为内标); Rudolph Autopol III 旋光仪; CO₂ 培养箱(Sheldon Manufacturing Inc.); 超净工作台(上海博讯实业有限公司医疗设备厂); 柱层析硅胶(200~300 目)和薄层层析硅胶(青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20 (Merck 公司), 四甲基偶氮唑盐(MTT), 硫酸卡那霉素(上海生工有限公司), 硫酸链霉素(深圳华药南方制药有限公司)。

1.3 提取和分离

白花地胆草全草(19.7 kg)晒干后加工成粗粉, 用 95% 乙醇浸提 3 次。减压浓缩至无乙醇味后得粗浸膏, 将粗浸膏分散于水中成为悬浊液, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 得到石油醚部分(124.0 g)、乙酸乙酯部分(81.0 g)和正丁醇部分(197.0 g)。乙酸乙酯部分(81.0 g)采用常压干柱层析, 以三氯甲烷-甲醇(9:1)洗脱, 分段收集, 薄层检查, 合并相同部分, 浓缩收集得到 5 个组分(Fr. 1~5)。Fr.1 (31.4 g)经硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯(10:1~0:1)梯度洗脱, 得到 9 个亚组分(Fr.1.1~Fr.1.9)。Fr.1.3 (1.5 g)经硅胶柱层析(石油醚-乙酸乙酯 5:1)得到化合物 **1** (20.7 mg)。Fr.1.4 (2.6 g)经硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯(6:1)洗脱, 甲醇重结晶得到化合物 **2** (760.7 mg)。Fr.1.5 (1.1 g)依次经 Sephadex LH-20 (三氯甲烷-甲醇 1:1)和反复硅胶柱层析(石油醚-丙酮 7:1)得到化合物 **3** (10.8 mg)。Fr.1.6 (3.1 g)依次经 Sephadex LH-20 (三氯甲烷-甲醇 1:1)和反复硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯(6:1)洗脱得到化合物 **4** (11.7 mg), 以石油醚-乙酸乙酯(2:1)洗脱得到化合物 **5** (23.6 mg)。Fr.1.7 (4.4 g)依次经 Sephadex LH-20 (三氯甲烷-甲醇 1:1)和反复硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮(4:1)

洗脱分别得到化合物 **6** (36.4 mg)和化合物 **7** (3.3 mg); Fr.2 (7.6 g) 依次经反复硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮(3:2)洗脱得到化合物 **8** (20.7 mg)。Fr.3 (3.4 g)经反复 Sephadex LH-20 (三氯甲烷-甲醇 1:1)洗脱, 丙酮重结晶得到化合物 **9** (13.7 mg)。

1.4 抗菌活性测试方法

通过滤纸片法^[6]测定化合物的抗 *S. aureus* 和 *R. solanacearum* 活性。采用 NA 培养基, 将两种菌分别制成的菌悬液($1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ cfu mL⁻¹), 用棉签将其均匀涂布于供试无菌培养皿中, 制成含菌平板, 待用。

抗 *R. solanacearum* 活性 将单体化合物加入 DMSO 配成浓度为 50.0 mg mL⁻¹ 的样品溶液, 选用直径为 6.0 mm 的灭菌滤纸片, 分别加样品溶液 1.6 μ L, 待溶剂挥干后放置于含 *R. solanacearum* 平板上, 静置 20 min, 再放入培养箱 37 $^{\circ}$ C 无光照培养, 24 h 后测定其抑菌圈直径(D), 包含滤纸片直径 6.0 mm, 以相同剂量的 DMSO 溶液为空白对照, 取 1.6 μ L 浓度为 50 mg mL⁻¹ 硫酸卡那霉素作为阳性对照, 实验重复 3 次。通过比较抑菌圈直径大小, 运用 *t* 检验法进行显著性差异评价。

抗 *S. aureus* 活性 将单体化合物分别配成浓度为 20.0 mg mL⁻¹ 的样品溶液, 取 25 μ L 于滤纸片上, 待溶剂挥干后放置于含 *S. aureus* 平板上, 取 10 μ L 浓度为 0.64 mg mL⁻¹ 硫酸链霉素作为阳性对照, 实验方法步骤和结果计算同上。

1.5 结构鉴定

表木栓醇(Epifriedelanol, 1) 无色针晶(甲醇); 分子式 C₃₀H₅₂O; mp 283 $^{\circ}$ C~285 $^{\circ}$ C; [α]_D²⁵ + 22 (c 0.3, CHCl₃); ESI-MS *m/z*: 451 [M+Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.82 (1H, m, H-3), 1.28 (3H, s, H-28), 1.27 (3H, s, H-24), 1.19 (3H, s, H-30), 1.18 (3H, s, H-27), 1.06 (3H, s, H-26), 1.04 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, d, *J* = 3.0 Hz, H-23), 0.92 (3H, s, H-25)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)数据见表 1。波谱数据与文献[7]报道基本一致, 故鉴定为表木栓醇。

羽扇豆醇(Lupeol, 2) 无色针晶(石油醚); 分子式 C₃₀H₅₀O; mp 214 $^{\circ}$ C~215 $^{\circ}$ C; ESI-MS *m/z*: 449 [M+Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4.68 (1H, br s, H-29a), 4.56 (1H, br s, H-29b), 3.19 (1H, dd, *J* = 11.2, 5.0 Hz, H-3), 2.38 (1H, dt, *J* = 11.1, 5.8 Hz,

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)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)数据见表1。波谱数据与文献[8]报道基本一致,故鉴定为羽扇豆醇。

6-deoxyisojacreubin (3) 黄色针晶(丙酮); 分子式 C₁₈H₁₄O₅; ESI-MS *m/z*: 311 [M+H]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD): δ 7.90 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-8), 7.50 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-6), 7.44 (1H, t, *J* = 7.8 Hz, H-7), 6.95 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-11), 6.72 (1H, s, H-4), 5.88 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-12), 1.73 (6H, s, H-14, H-15)。¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD): δ 180.8 (C-9), 160.4 (C-1), 156.7 (C-3), 156.5 (C-4a), 145.3 (C-5), 144.9 (C-10a), 127.2 (C-11), 123.4 (C-7), 120.8 (C-8a), 120.1 (C-6), 114.9 (C-8), 114.6 (C-12), 104.0 (C-2), 103.0 (C-9a), 94.8 (C-4), 77.8 (C-13), 27.6 (C-14, C-15)。波谱数据与文献[9]报道基本一致,故鉴定为6-deoxyisojacreubin。

桦木酸 (Butulinic acid, 4) 白色粉末; 分子式 C₃₀H₄₈O₃; mp 275 °C ~278 °C; ESI-MS *m/z*: 479 [M+Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD): δ 4.79 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-29a), 4.66 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-29b), 3.21 (1H, dd, *J* = 10.8, 5.6 Hz, H-3), 3.09 (1H, m, H-19), 1.76 (3H, s, H-30), 1.06 (3H, s, H-27), 1.03 (3H, s, H-26), 1.02 (3H, s, H-23), 0.92 (3H, s, H-25), 0.82 (3H, s, H-24)。¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD)数据见表1。波谱数据与文献[10]报道基本一致,故鉴定为桦木酸。

熊果酸 (Ursolic acid, 5) 白色粉末; 分子式 C₃₀H₄₈O₃; mp 278 °C ~279 °C; [α]_D²⁶ + 66.0 (*c* 0.83, CHCl₃); ESI-MS *m/z*: 479 [M+Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 5.16 (1H, s, H-12), 3.12 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.8 Hz, H-3), 2.11 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-18), 1.00 (3H, s, H-26), 0.90 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-29), 0.84 (3H, s, H-24), 0.79 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-30), 0.72 (3H, s, H-27), 0.69 (3H, s, H-23)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)数据归属见表1。波谱数据与文献[11]报道基本一致,故鉴定为熊果酸。

阿魏酸 (Ferulic acid, 6) 淡黄色针晶(三氯甲烷); 分子式 C₁₀H₁₀O₄; mp 170 °C ~171 °C; ESI-MS *m/z*: 195 [M+H]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD): δ 7.49 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 6.98 (1H, d, *J* =

2.0 Hz, H-2), 6.87 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, H-5), 6.73 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-6), 6.17 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 3.71 (3H, s, OCH₃)。¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD): δ 169.6 (C-9), 149.2 (C-4), 146.8 (C-7), 146.4 (C-3), 127.4 (C-1), 122.8 (C-6), 116.3 (C-8), 114.9 (C-5), 114.6 (C-2), 52.0 (OCH₃)。波谱数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定为阿魏酸。

3-甲酰吲哚 (3-Formylindole, 7) 淡黄色针晶(甲醇); 分子式 C₉H₇NO; mp 113 °C ~115 °C; ESI-MS *m/z*: 146 [M+H]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD): δ 9.93 (1H, s, H-10), 8.21 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-4), 8.09 (1H, s, H-2), 7.51 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-7), δ 7.30 (2H, overlap, H-5, H-6)。¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD): δ 187.2 (C-10), 139.4 (C-8), 138.7 (C-2), 125.5 (C-9), 124.9 (C-5), 123.5 (C-6), 122.3 (C-7), 119.9 (C-3), 113.0 (C-4)。波谱数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定为3-甲酰吲哚。

半夏酸 (Pinellic acid, 8) 白色粉末; 分子式 C₁₈H₃₄O₅; mp 275 °C ~278 °C; [α]_D²⁸ -8.1 (*c* 0.32, MeOH); ESI-MS *m/z*: 353 [M+Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD): δ 5.68 (2H, overlap, H-10, H-11), 4.02 (1H, dd, *J* = 11.9, 6.0 Hz, H-9), 3.88 (1H, dd, *J* = 6.0, 5.3 Hz, H-12), 3.38 (1H, m, H-13), 2.23 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-2), 1.57~1.40 (4H, m, H-3, H-8), 1.50~1.20 (16H, m, H-4, -5, -6, -7, -14, -15, -16, -17), 0.88 (3H, t, *J* = 6.8 Hz, H-18); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD): δ 177.5 (C-1), 136.6 (C-11), 131.1 (C-10), 76.6 (C-12), 75.9 (C-13), 73.1 (C-9), 38.4 (C-8), 35.1 (C-2), 33.6 (C-14), 33.1 (C-16), 26.6 (C-15), 26.5 (C-7), 26.3 (C-3), 23.7 (C-17), 14.4 (C-18), 30.6, 30.4, 30.2 (C-4, 5, 6)。波谱数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定为半夏酸。

30-醛基羽扇豆醇 (30-oxo-lupeol, 9) 无色针晶(甲醇); 分子式 C₃₀H₄₈O₂; mp 229 °C ~231 °C; ESI-MS *m/z*: 463 [M+Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.51 (1H, br s, H-30), 6.28 (1H, br s, H-29a), 5.90 (1H, br s, H-29b), 3.17 (1H, dd, *J* = 10.8, 5.0 Hz, H-3), 1.01 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-23), 0.92 (3H, s, H-27), 0.82 (3H, s, H-28), 0.81 (3H, s, H-25), 0.75 (3H, s, H-24); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)数据见表1。波谱数据与文献[15]报道基本一致,故鉴定为30-醛基羽扇豆醇。

表1 化合物1、2、4、5和9的¹³C NMR数据Table 1 ¹³C NMR data of compounds 1, 2, 4, 5, and 9

No.	1*	2*	4 [†]	5*	9*
1	16.0	38.7	39.8	38.7	38.7
2	32.5	27.4	27.7	24.2	27.4
3	72.7	79.0	79.4	78.8	79.0
4	50.0	38.9	39.6	38.9	38.9
5	38.4	55.3	56.4	55.2	55.3
6	42.3	18.3	19.2	18.3	18.3
7	18.0	34.3	35.3	33.0	34.3
8	53.5	40.9	41.6	39.4	40.8
9	38.6	50.5	51.6	47.5	50.3
10	62.0	37.2	38.0	36.9	37.2
11	36.4	21.0	21.8	23.2	21.0
12	30.9	25.2	26.5	125.5	27.6
13	38.5	38.1	39.3	138.1	37.8
14	39.9	42.8	43.3	42.0	42.7
15	33.1	27.5	31.4	26.8	27.4
16	36.6	35.6	33.1	24.2	35.4
17	30.2	43.0	57.2	47.7	43.3
18	43.2	48.3	48.0	52.7	51.2
19	36.0	48.0	50.1	39.0	36.7
20	28.3	151.0	151.5	38.8	157.1
21	33.6	29.9	30.5	30.6	32.6
22	39.4	40.0	38.0	36.8	40.0
23	12.0	28.0	28.5	28.0	28.0
24	17.0	15.4	16.0	15.4	15.4
25	18.6	16.1	16.5	15.6	16.1
26	18.8	16.0	16.7	16.8	16.0
27	20.3	14.6	15.2	28.0	14.4
28	32.0	18.0	180.0	180.8	17.8
29	35.0	109.3	110.1	16.9	133.0
30	32.2	19.3	19.7	23.5	195.0

[†]: CD₃OD; *: CDCl₃; δ: in ppm

1.6 抗菌活性

用滤纸片琼脂扩散法测定化合物1~9的抗菌活性,其中化合物6和7对金黄色葡萄球菌的生长

有抑制作用;化合物6和8对烟草青枯病菌的生长有抑制作用(表2)。

表2 化合物6~8对金黄色葡萄球菌及烟草青枯病菌的抑制作用(D, mm)

Table 2 Antibacterial activities of compounds 6-8 against *Staphylococcus aureus* and *Ralstonia solanacearum* (D, mm)

化合物 Compound	抑菌直径 Inhibition diameter (mm)	
	金黄色葡萄球菌 <i>S. aureus</i> ^b	烟草青枯病菌 <i>R. solanacearum</i> ^c
6	16.6 ± 0.05**	8.0 ± 0.15**
7	8.2 ± 1.07*	-
8	-	8.6 ± 0.16**
DMSO ^a	6.0 ± 0.01	6.0 ± 0.01

a: 空白对照; b: 阳性对照[硫酸卡那霉素, D=(18.2 ± 0.33) mm]; c: 阳性对照[硫酸链霉素, D=(16.6 ± 0.95) mm]; -: 无抑制作用; *: P<0.05; **: P<0.01.

a: Negative control; b: Kanamycin sulfate as positive control [D=(18.2 ± 0.33) mm]; c: Streptomycin Sulfate as positive control [D=(16.6 ± 0.95) mm]; -: No antibacterial activity; *: P<0.05; **: P<0.01.

2 结果和讨论

前人报道白花地胆草的化学成分主要是倍半萜内酯, 本文对白花地胆草的进一步研究, 从中分离鉴定出9个化合物, 包括5个三萜: 表木栓醇(1)、羽扇豆醇(2)、桦木酸(4)、熊果酸(5)、30-醛基羽扇豆醇(9); 1个吡啶: 6-deoxyisojacreubin(3); 1个苯丙素: 阿魏酸(6); 1个生物碱: 3-甲酰吡啶(7)和1个脂肪酸: 半夏酸(8)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。通过抗菌活性筛选, 结果显示化合物6和7对金黄色葡萄球菌的生长有抑制作用; 化合物6和8对烟草青枯病菌的生长有抑制作用。本次研究结果丰富了白花地胆草中的化学成分和生物活性, 为白花地胆草的开发利用提供了科学依据。

参考文献

- [1] Chen Y L. Flora Reipublicae Popularis Sinicae Tomus 74 [M]. Beijing: Science Press, 1985: 1-43.
陈艺林. 中国植物志 第74卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1985: 1-43.
- [2] Zhuang Z X, Li N H. Chinese Medicinal Herbs of Hong Kong Vol. 2 [M]. Hong Kong: Commercial Press, 1981: 1-170.
庄兆详, 李宁汉. 香港中草药 第2卷 [M]. 香港: 商务印书馆, 1981: 1-170.
- [3] Liang Q L, Min Z D. Chemical constituents and pharmacological activities of *Elephantopus* [J]. Foreign Med Phytomed, 2002, 17(1): 8-10.
梁侨丽, 闵知大. 地胆草属植物化学成分与药理活性 [J]. 国外医药(植物药分册), 2002, 17(1): 8-10.
- [4] Cao H, Chen W, Bi P X. Advances in medicine plants of *Elephantopus* [J]. Foreign Med Trad Chin Med, 1998, 20(2): 11-14.
曹晖, 陈文, 毕培曦. 地胆草属药用植物的研究概述 [J]. 国外医学(中医中药分册), 1998, 20(2): 11-14.
- [5] Lin Y W. Study on the antibacterial effect of *Elephantopus tomentosus* to common bacteria [J]. Hubei Agri Sci, 2011, 50(5): 955-957.
林燕文. 白花地胆草对常见细菌抑制作用的研究 [J]. 湖北农业科学, 2011, 50(5): 955-957.
- [6] Xu S Y, Bian R L, Chen X. Methods of Pharmacology Experiment [M]. Beijing: People's Sanitation Press, 2003: 1-651.
徐叔云, 卞如濂, 陈修. 药理实验方法学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2003: 1-651.
- [7] Zhang J M, Cheng Y Z, Li B G, et al. Studies on the chemical constituents of *Aster poliothamnus* Diels [J]. China J Chin Mat Med, 1997, 22(2): 103-104.
张嘉明, 陈耀祖, 李伯刚, 等. 来枝紫菀的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1997, 22(2): 103-104.
- [8] Burns D, Reynolds W F, Buchanan G, et al. Assignment of ^1H and ^{13}C spectra and investigation of hindered side-chain rotation in lupeol derivatives [J]. Magn Reson Chem, 2000, 38(7): 488-493.
- [9] Owen P J, Scheinmann F. Extractives from Guttiferae: Part XXVI. Isolation and structure of six xanthenes, a biflavanoid, and triterpenes from the heartwood of *Pentaphalangium solomonse* Warb [J]. J Chem Soc Perkin I, 1974, 3(9): 1018-1021.
- [10] Salimuzzaman S, Farrukh H, Sabira B, et al. Oleanderol: A new pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. J Nat Prod, 1988, 51(2): 229-233.
- [11] Shen X D, Wang B, Liu C Y, et al. Chemical constituents of *Rabdosia japonica* (I) [J]. Chin Herb Med, 2009, 44(12): 1883-1885.
沈晓丹, 王冰, 刘春宇, 等. 蓝萼香茶菜的化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2009, 44(12): 1883-1885.
- [12] Kelley C J, Harruff R C, Carmack M J, et al. Polyphenolic acids of lithospermum ruderales. II. Carbon-13 NMR of lithospermic and rosmarinic acids [J]. J Org Chem, 1976, 41(3): 449-455.
- [13] Acheson R M, Hunt P G, Littlewood D M, et al. The synthesis, reactions, and spectra of 1-acetoxy-, 1-hydroxy-, and 1-methoxy-indoles [J]. J Chem Soc Perkin I, 1978, 1(10): 1117-1125.
- [14] Nagai T, Kiyohara H, Munakata K, et al. Pinelliac acid from the tuber of *Pinellia ternata* breitenbach as an effective oral adjuvant for nasal influenza vaccine [J]. Int Immunopharmacol, 2002, 2(8): 1183-1193.
- [15] Bohlmann F, Moller L, King R M, et al. A guaianolide and other constituents from *Lychnophora* species [J]. Phytochemistry, 1981, 20(5): 1149-1151.