绣球防风化学成分的研究

汪 琼[1]，罗士德[2]，徐永艳[1]
1. 西南林业大学园林学院，云南 昆明 650224
2. 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 对绣球防风 *Leucas ciliata* 的化学成分进行研究。**方法** 利用正相硅胶、RP-18 柱色谱、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 等方法进行分离纯化，根据波谱数据鉴定化合物的结构。**结果** 从绣球防风乙醇提取物中分离得到 12 个化合物，通过光谱数据分析，分别鉴定为苜蓿素（**1**）、crisilineol（**2**）、胡萝卜苷（**3**）、stigmast-5-ene-11-ol-3-*O*-β-glucoside（**4**）、5, 7-dimethoxy-2-methyl-4-chromanone（**5**）、3′, 5′, 5, 7-tetramethoxy-4′-*O*-β-glucoside flavone（**6**）、5-hydroxy-3′, 4′-dimethoxy-7-*O*-β-glucoside flavone（**7**）、acteoside（**8**）、3, 4-dihydroxy-β-phenylethoxy-*O*-α-*L*-arabinopyranosyl-(1′′′′→2′′)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1′′′→3′′)-4′′-*O*-caffeoyl-β-*D*-glucopyranoside（**9**）、3-hydroxy-4-methoxy-β-phenylethoxy-*O*-α-*L*-arabino- pyranosyl-(1′′′′→6′′)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1′′′→3′′)-4′′-*O*-caffeoyl-β-*D*-glucopyranoside（**10**）、leucasin A（**11A**）和 leucasin B（**11B**）。**结论** 化合物 **11A** 和 **11B** 为一对差向异构体，并且为新化合物，其余 10 个化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词：绣球防风；差向异构体；leucasin A；leucasin B；苜蓿素
中图分类号：R284.1 **文献标志码：**A **文章编号：**0253 - 2670(2012)01 - 0027 - 05

Chemical constituents of *Leucas ciliata*

WANG Qiong[1], LUO Shi-de[2], XU Yong-yan[1]
1. College of Landscape Architecture, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China
2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resource in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Leucas ciliata.* **Methods** Silica gel, RP-18, and Sephadex LH-20 column chromatography techniques were used for separation and purification of the compounds and extensive spectral analysis spectrum were employed for structural elucidation. **Results** Twelve compounds were isolated from ethanol extract of *L. ciliata* and identified as tricin (**1**), crisilineol (**2**), sitosterol-3-*O*-glucoside (**3**), stigmast-5-ene-11-ol-3-*O*-β-glucoside (**4**), 5, 7-dimethoxy-2-methyl-4-chromanone (**5**), 3′, 5′, 5, 7-tetramethoxy-4′-*O*-β-glucoside flavone (**6**), 5-hydroxy-3′, 4′-dimethoxy-7-*O*-β-glucoside flavone (**7**), acteoside (**8**), 3, 4-dihydroxy-β-phenylethoxy-*O*-α-*L*-arabinopyranosyl-(1′′′′→2′′)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1′′′→3′′)-4′′-*O*-caffeoyl-β-*D*-glucopyranoside (**9**), 3-hydroxy-4-methoxy-β-phenylethoxy-*O*-α-*L*-arabinopyranosyl-(1′′′′→6′′)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1′′′→3′′)-4′′-*O*-caffeoyl-β-*D*-glucopyranoside (**10**), leucasin A (**11A**), and leucasin B (**11B**). **Conclusion** Compounds **11A** and **11B** are epimers and new compounds, and the other ten compounds are obtained from the plants of *Leucas* R. Br. for the first time.

Key words: *Leucas ciliata* Benth.; epimer; leucasin A; leucasin B; tricin

绣球防风又名绣球草、蜜蜂草、紫药，为唇形科植物绣球防风 *Leucas ciliata* Benth. 的全草[1]，在我国主要分布于西南地区及广西。根据明代《滇南本草》记载，其味苦性辛，凉、淡，平，无毒。破血通经，明目退翳，解毒消肿。治妇女血瘀经闭，小儿雀目，青盲翳障，痈疽肿毒、杀疳虫。本课题组对防风绣球全草进行了系统的化学成分研究，从中分离得到了 12 个化合物，分别鉴定为苜蓿素（tricin，**1**）、crisilineol（**2**）、胡萝卜苷（sitosterol-3-*O*-glucoside，**3**）、stigmast-5-ene-11-ol-3-*O*-β-glucoside（**4**）、5, 7-dimethoxy-2-methyl-4-chromanone（**5**）、3′, 5′, 5, 7-tetramethoxy-4′-*O*-β-glucoside flavone（**6**）、5-hydroxy-3′, 4′-dimethoxy-7-*O*-β-glucoside flavone（**7**）、acteoside（**8**）、3, 4- dihydroxy-β-phenylethoxy-*O*-α-

收稿日期：2011-06-03
基金项目：西南林业大学园林学院园林植物与观赏园艺重点实验室资助项目
作者简介：汪 琼 Tel: (0871)3863023 E-mail: millmeng@sohu.com

L-arabinopyranosyl-(1′′′′→2′′)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1′′′→3′′)-4′′-*O*-caffeoyl-β-*D*-glucopyranoside（**9**）、3-hydroxy-4-methoxy-β-phenylethoxy-*O*-[α-*L*-arabinopyranosyl-(1′′′′→6′′)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1′′′→3′′)-4′′-*O*-caffeoyl-β-*D*-glucopyranoside（**10**）、leucasin A（**11A**）和 leucasin B（**11B**）。12 个化合物均为首次从该属植物中分离得到，其中化合物 **11A** 和 **11B** 为一对新差向异构体。

1　仪器与材料

核磁共振谱用 Bruker AM—500 核磁波谱仪测定，TMS 为内标。质谱用英国 VG 公司 Auto Spec—3000 型测定。柱色谱硅胶（200～300 目），TLC 所用薄层色谱硅胶 GF_{254} 和硅胶 G 为青岛海洋化工厂产品。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品，RP-18 填料为 Merck 公司产品，MCI 填料 CHP-20P 为 70～150 μm，显色剂为 5%硫酸乙醇溶液。

绣球防风药材采自昆明金殿后山，由中国科学院昆明植物所李锡文研究员鉴定为绣球防风 *Leucas ciliata* Benth.，标本（20060621）保存于中国科学院昆明植物研究所植物化学实验室罗士德研究组。

2　提取与分离

绣球防风干样品 8 kg，用 70%乙醇热提取 3 次（4、4、3 h），分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇（3 L）各萃取 3 次。醋酸乙酯部分（102 g）再分别用硅胶柱色谱（氯仿-甲醇 1∶0→0∶1）得 Fr. 1～6，Fr. 2（30 g）用 MCI 脱叶绿素、滤过后经 Sephadex LH-20 分离，得到化合物 **1**（50 mg）、**2**（13 mg）、**3**（5.2 g）、**4**（15 mg）；Fr. 3（15 g）用 MCI 脱叶绿素后，滤过得化合物 **5**（3.1 g）；正丁醇部分（107 g）再分别用硅胶柱色谱（氯仿-甲醇 1∶0→0∶1）分离，得 Fr. 7～12，Fr. 8（10 g）用 MCI 脱叶绿素后，滤过得化合物 **6**（45 mg），过 Sephadex LH-20 得 **7**（5 mg）；Fr. 9（11 g）经 MCI 脱色，过 Sephadex LH-20、RP-18（水-甲醇 1∶0→0∶1）后，用小色谱柱，氯仿-甲醇（1∶0→8∶2）进行洗脱，得化合物 **8**（45 mg）、**11A** 和 **11B**（67 mg）；Fr. 10（12 g）过正相色谱柱、Sephadex LH-20，用 RP-18（水-甲醇 1∶0→0∶1）进行洗脱，得到 168 mg 物质，再过 Sephadex LH-20，用氯仿-甲醇（1∶0→8∶2）进行洗脱，得到化合物 **9**（37 mg）、**10**（21 mg）。

3　结构鉴定

化合物 **11A**、**11B** 是一对差向异构体，为无色固体，TLC 进行检测，用氯仿-甲醇（8.5∶1.5）展开两次，均为一个紫色斑点，后变为棕黄色。负离子 FAB-MS 给出准分子离子峰 *m*/*z*: 557 $[M-H]^-$，高分辨 HR-FAB-MS 给出相对分子质量为 557.295 5（计算值为 557.296 1），结合 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 谱（表 1），确定分子式为 $C_{28}H_{46}O_{11}$，在 ^{1}H-NMR 中，除了化合物 **11A**、**11B** 的特征质子信号外，也观察到了葡萄糖的信号和乙酰氧基的信号，因此推测化合物 **11A**、**11B** 可能为二萜。结合 ^{13}C-NMR 谱和 DEPT 谱，发现 20 个碳信号中，有 4 个甲基，7 个亚甲基（1 个与氧相连），5 个次甲基（其中 3 个在低场，化学位移分别为 δ_C 88.4，δ_C 70.7 表明和氧相连，δ_C 98.7 表明存在半缩醛结构），4 个季碳（两个在低场，化学位移为 δ_C 93.4 和 δ_C 93.1，说明两个季碳可能在螺环上），这是 Labdane-type 的二萜，与已知化合物 marrusindin A and B[2]相比较，化合物 **11A**、**11B** 多了一个葡萄糖单元，少了一个内酯环。结合 HMBC，发现 δ_H 5.81 (m) 和 δ_C 37.9, 65.4 存在相关，说明存在一个五元半缩醛环。δ_H 3.55 和 δ_C 40.4, 26.9, 106.3 存在相关，说明葡萄糖端基和 C-3 相连。根据偶合常数，确定葡萄糖为 β 构型。δ_H 5.69 和 δ_C 48.9, 32.3, 170.3 相关，说明乙酰氧基在 C-6 位。根据 ROESY 谱（图 1），δ_H 5.81 和 2.20 相关，δ_H 4.09 和 1.93 相关，说明化合物 **11A** 为 leucasin A，δ_H 5.03 和 1.93 相关，其差向异构体 **11B** 结构为 leucasin B。

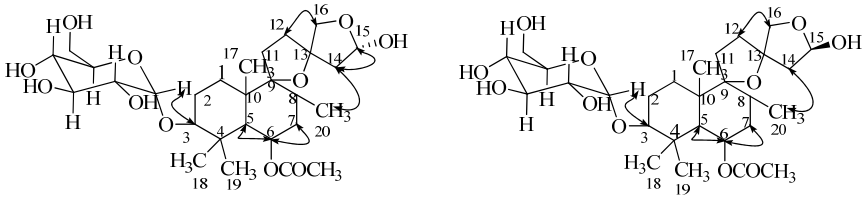
化合物 **1**：黄色粉末，$C_{17}H_{14}O_7$，negative FAB-MS *m*/*z*: 329 (100), 301 (24), 258 (19), 139 (20)。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 7.43 (2H, s, H-2′, 6′), 6.96 (1H, s, H-3), 6.88 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 6.74 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 3.86 (6H, s)；^{13}C-NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ: 182.8 (C-4), 165.9 (C-7), 164.7 (C-5), 163.2 (C-2), 158.6 (C-10), 149.4 (C-4′), 142.1 (C-3′, 5′), 121.4 (C-1′), 105.2 (C-2′, 6′), 105.1 (C-10), 104.5 (C-3), 100.0 (C-6), 95.1 (C-8), 56.6 (-OCH_3)，以上数据与文献报道一致[3]，故鉴定化合物 **1** 为苜蓿素。

化合物 **2**：黄色粉末，$C_{18}H_{16}O_7$，negative FAB-MS *m*/*z*: 343 (100), 313 (13), 281 (19), 255 (15), 80 (3)。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 7.75 (1H, d, J = 8.4, 1.6 Hz, H-6′), 7.41 (1H, s, H-3), 7.13 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5′), 6.93 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2′), 6.84(1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.76 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 3.86 (6H, s)；^{13}C-NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ: 182.8

表 1 化合物 11A 和 11B 的 ^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) 和 ^{13}C-NMR (100 MHz, C_5D_5N) 数据

Table 1 ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR (400 MHz and 100 MHz, C_5D_5N) data of compounds 11A and 11B

碳位	11A		11B	
	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C
1	2.71 (m, -CH_2)	30.6	2.49 (m, -CH_2)	30.1
2	2.36 (m), 2.29 (m)	26.9	2.36 (m), 2.29 (m)	26.8
3	3.55 (dd, J = 11.6, 3.6 Hz)	88.6	3.38 (dd, J = 11.4, 3.8 Hz)	88.4
4	—	40.4	—	40.4
5	1.92 (d, 2.0)	48.9	1.80 (m)	48.5
6	5.69 (m)	70.7	5.69 (m)	70.7
7	2.07 (m, overlap, -CH_2)	32.3	2.07 (m, overlap, -CH_2)	31.3
8	1.94 (m)	31.9	1.91 (m)	31.6
9	—	92.9	—	90.8
10	—	43.0	—	42.8
11	2.04 (m), 1.66 (m)	29.7	2.04 (m), 1.66 (m)	28.3
12	1.93 (m), 1.66 (m, overlap)	37.3	1.93 (m), 1.66 (m, overlap)	37.3
13	—	93.4	—	93.1
14	2.20 (m, -CH_2)	37.9	2.72 (m, -CH_2)	35.4
15	5.81 (m)	101.3	5.03 (brs)	98.7
16	4.09 (m)	65.4	4.10 (m)	63.8
17	0.87 (m, -CH_3)	18.0	0.85 (m, -CH_3)	17.3
18	1.37 (s, -CH_3)	27.6	1.26 (s, -CH_3)	27.5
19	1.24 (s, -CH_3)	20.3	1.24 (s, -CH_3)	20.1
20	1.31 (s, -CH_3)	18.3	1.31 (s, -CH_3)	18.2
1″	4.77 (d, J = 7.7 Hz)	106.3	4.69 (d, J = 7.7 Hz)	106.3
2″	3.98 (m, overlap)	75.8	3.97 (m, overlap)	75.7
3″	4.11 (m, overlap)	78.8	4.10 (m, overlap)	78.8
4″	4.17 (m, overlap)	71.7	4.16 (m, overlap)	71.6
5″	3.99 (m, overlap)	78.1	3.96 (m, overlap)	78.0
6″	4.40 (m), 4.32 (m)	62.8	4.39 (m), 4.31 (m)	62.8
1′	—	170.3	—	170.3
2′	2.03 (s, -CH_3)	21.8	2.03 (s, -CH_3)	21.8



11A 11B

图 1 化合物 leucasin A (11A) 和 leucasin B (11B) 的 ROESY 相关

Fig. 1 ROESY correlations of compounds leucasin A (11A) and leucasin B (11B)

(C-4), 166.0 (C-2), 164.2 (C-9), 163.2 (C-7), 158.6 (C-5), 154.3 (C-4′), 153.2 (C-3′), 124.3 (s, C-1′), 106.0 (C-10), 120.7 (C-6′), 112.1 (C-5′), 110.2 (C-2′), 104.9 (C-3), 95.0 (C-8), 56.4 (-OCH_3), 56.1 (-OCH_3), 55.9 (-OCH_3)，以上数据与文献报道一致[4]，故鉴定化合物 **2** 为 crisilineol。

化合物 **3**：白色粉末，分子式 $C_{35}H_{60}O_6$，negative FAB-MS *m*/*z*: 575 (90), EI-MS *m*/*z*: 414 (6), 396 [M－Glu]$^+$ (100), 382 (15), 255 (12), 213 (10), 159 (13), 145 (22)，在 TLC 上多种溶剂展开时化合物 **3** 与胡

萝卜苷对照品薄层行为一致，MS 数据与文献报道相符[5]，故鉴定化合物 **3** 为胡萝卜苷。

化合物 **4**：白色粉末，$C_{35}H_{60}O_7$，negative FAB-MS *m*/*z*: 592 (4), 453 (2), 207 (100), 187 (5), ^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) *δ*: 5.36 (1H, brs, H-6), 5.03 (1H, dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, H-1′), 4.55 (d, *J* = 11.4 Hz, H-11), 4.38 (1H, m), 4.32 (1H, m), 4.27 (1H, m), 4.25 (1H, m), 4.23 (1H, m), 4.06 (1H, m), 3.97 (1H, brs, H-7), 0.99 (1H, d, *J* = 5.3 Hz, H-21), 0.88 (1H, t, *J* = 6.5 Hz, H-29), 0.94 (1H, m, H-26), 0.90 (1H, m, H-27), 0.68 (3H, s, H-19)；^{13}C-NMR (100 MHz, C_5D_5N) *δ*: 141.1 (C-5), 122.1 (C-6), 102.7 (C-1′), 87.7 (C-3), 78.5 (C-5′), 78.4 (C-3′), 75.4 (C-2′), 71.8 (C-4′), 70.8 (C-7), 62.9 (C-6′), 57.0 (C-14), 56.4 (C-17), 46.2 (C-9), 42.7 (C-13), 40.2 (C-4), 39.5 (C-12), 37.7 (C-1), 37.1 (C-20), 36.6 (C-10), 34.2 (C-22), 32.5 (C-2), 32.3 (C-8), 30.4 (C-16), 29.7 (C-25), 24.7 (C-23), 23.6 (C-15), 21.5 (C-28), 20.2 (C-11), 19.6 (C-26), 19.4 (C-19), 19.4 (C-27), 19.2 (C-21), 12.4 (C-29), 12.2 (C-18)，化合物基本结构与胡萝卜苷相同，只是多一个羟基，如果羟基在 C-7，则其化学位移向高场，与已知化合物 scandenoside R6[4]比较，羟基应在 C-11 位，据此确定化合物 **4** 为 stigmast-5-ene-11-ol-3-*O*-β-glucoside。

化合物 **5**：白色粉末，$[\alpha]_D$ +36.4 ℃，$C_{12}H_{14}O_4$，EI-MS *m*/*z*: 221 (13), 192 (94), 177 (84), 77 (11)。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 6.65 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-8), 6.60 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-6), 5.53 (1H, brs, H-2), 3.93 (3H, s), 3.84 (3H, s), 2.60 (brs, -CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 169.7 (C-4), 163.1 (C-7), 161.8 (C-5), 156.6 (C-9), 107.8 (C-10), 115.6 (C-6), 98.6 (C-8), 87.5 (C-2), 55.9 (-OCH_3), 55.5 (-OCH_3), 29.7 (C-3), 23.5 (-CH_3)，与已知化合物 5, 7-二羟基-2-甲基-4-二氢色原酮[4]比较，化合物 5, 7 位两个羟基被甲氧基所取代，故确定化合物 **5** 为 5, 7-dimethoxy-2-methyl-4-chromanone。

化合物 **6**：黄色粉末，$C_{24}H_{26}O_{12}$，negative FAB-MS *m*/*z*: 505 (70), 343 (100)。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) *δ*: 7.22 (2H, s, H-2′, 6′), 6.94 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.65 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.63 (1H, s, H-3), 5.23 (1H, d, *J* = 7.1 Hz, H-1′), 4.07 (6H, s), 3.93 (6H, s), 3.71 (1H, m), 3.67 (1H, m), 3.54 (1H, m), 3.50 (1H, m), 3.40 (1H, m), 3.36 (1H, m)；^{13}C-NMR (100 MHz, C_5D_5N) *δ*: 182.6 (C-4), 164.1 (C-2), 163.6 (C-7), 161.4 (C-4′), 157.6 (C-5), 153.8 (C-9, 3′, 5′), 126.4 (C-1′), 106.0 (C-10), 105.9 (C-3), 104.5 (C-2′, 6′), 100.6 (C-1″), 100.1 (C-6), 95.7 (C-8), 77.8 (C-3″), 76.8 (C-5″), 73.6 (C-2″), 70.0 (C-4″), 61.1 (C-6″), 60.5 (-OCH_3), 56.5 (-OCH_3)，与已知化合物苜蓿素[3]比较，化合物多 1 个葡萄糖，1 个甲氧基。根据波谱数据，4 个甲氧基分别位于 3′、5′、5、7 位，鉴定化合物 **6** 为 3′, 5′, 5, 7-tetramethoxy-4′-*O*-β-glucoside flavone。

化合物 **7**：黄色粉末，$C_{23}H_{24}O_{11}$，negative FAB-MS *m*/*z*: 475 (40), 329 (7)。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) *δ*: 7.28 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2′), 7.36 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, H-6′), 6.84 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5′), 6.94 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.65 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.64 (1H, s, H-3), 5.31 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1′), 4.07 (6H, s), 3.94 (6H, s), 3.72 (1H, m), 3.66 (1H, m), 3.55 (1H, m), 3.51 (1H, m), 3.41 (1H, m), 3.37 (1H, m)；^{13}C-NMR (100 MHz, C_5D_5N) *δ*: 182.4 (C-4), 166.9 (C-2), 164.8 (C-7), 163.2 (C-5), 157.6 (C-9, 3′), 157.45 (C-4′), 125.5 (C-1′), 121.6 (C-6′), 116.3 (C-5′), 114.1 (C-2′), 105.9 (C-10), 103.5 (C- 3), 100.6 (C-1″), 99.9 (C-6), 94.9 (C-8), 77.8 (C-3″), 76.8 (C-5″), 73.4 (C-2″), 70.0 (C-4″), 63.1 (C-6″), 60.5 (-OCH_3), 56.4 (-OCH_3)，由波谱数据可知，化合物 5、7、3′、4′位有取代基，与已知化合物香叶木素比较[3]，3′位羟基被甲氧基取代，故鉴定化合物 **7** 为 5-hydroxy-3′, 4′-dimethoxy-7-*O*-β-glucoside flavone。

化合物 **8**：白色固体，$C_{29}H_{36}O_{15}$，negative FAB-MS *m*/*z*: 623 (100)。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) *δ*: 8.03 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-β′), 7.19 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, H-6′), 7.18 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2′), 7.15 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′), 6.75 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.73 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-α′), 6.70 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.69 (1H, d, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 4.80 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1″), 4.77 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-1‴), 4.52 (1H, m), 4.50 (1H, m), 4.29 (1H, m), 4.27 (1H, m), 4.24 (1H, m), 4.17 (1H, m), 4.10 (1H, m), 4.00 (1H, m), 3.98 (1H, m), 3.84 (1H, m), 2.89 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-β), 1.64 (1H, d, *J* = 6.1 Hz, H-6‴)；^{13}C-NMR (100 MHz, C_5D_5N) *δ*: 167.4 (C-γ′), 150.9 (C-3), 147.9 (C-4), 147.3 (C-4′), 147.1 (C-β′), 145.8 (C-3′), 130.6 (C-1), 127.1 (C-1′), 122.7 (C-6′), 120.8 (C-6),

117.7 (C-5), 117.0 (C-5′), 116.8 (C-2), 116.0 (C-2′), 114.9 (C-α′), 104.4 (C-1″), 103.4 (C-1‴), 81.0 (C-2″), 76.5 (C-3″), 76.1 (C-5″), 74.1 (C-4‴), 72.8 (C-3‴), 71.6 (C-α), 70.6 (C-5‴), 70.4 (C-4″), 62.3 (C-6″), 36.3 (C-β), 19.5 (C-6‴)，以上数据与文献报道一致[6]，故鉴定化合物 **8** 为 acteoside。

化合物 **9**：淡黄色固体，$C_{34}H_{44}O_{19}$，negative FAB-MS *m*/*z*: 755 (100), 477 (7), 417 (10)。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) *δ*: 8.01 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-β′), 7.21 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2′), 7.18 (2H, d, *J* = 8.1, 2.1 Hz, H-5′, 6′), 6.73 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5, 6), 6.68 (1H, brs, H-2), 6.71 (1H, d, *J* = 15.7 Hz, H-α′), 5.16 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1″), 4.80 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1‴), 4.75 (1H, brs, H-1⁗), 4.49 (1H, m), 4.44 (1H, m), 4.26 (1H, m), 4.22 (1H, m), 4.17 (1H, m), 4.12 (1H, m), 4.09 (1H, m), 4.01 (1H, m), 3.98 (1H, m), 3.89 (1H, m), 3.71 (1H, d, *J* = 11.4 Hz, H-6″), 2.96 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-β), 1.55 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6‴)；^{13}C-NMR (100 MHz, C_5D_5N) *δ*: 167.4 (C-γ′), 150.7 (C-3), 147.8 (C-4), 147.2 (C-4′), 146.9 (C-β′), 145.8 (C-3′), 130.5 (C-1), 127.0 (C-1′), 122.5 (C-6′), 120.6 (C-6), 117.6 (C-2), 116.9 (C-5′), 116.7 (C-5), 115.9 (C-2′), 114.8 (C-α′), 107.7 (C-1⁗), 104.4 (C-1‴), 101.8 (C-1″), 82.1 (C-2″), 80.6 (C-3″), 76.4 (C-5″), 75.7 (C-3⁗), 74.8 (C-4‴), 74.4 (C-2⁗), 73.3 (C-2‴), 72.8 (C-3‴), 71.5 (C-α), 70.2 (C-4′), 70.2 (C-5‴), 69.8 (C-4⁗), 67.6 (C-5⁗), 62.3 (C-6″), 36.3 (C-β), 19.1 (C-6‴)。以上数据与文献报道基本一致[7]，故鉴定化合物 **9** 为 3, 4-dihydroxy-β-phenylethoxy-*O*-α-*L*-arabinopyranosyl-(1⁗→2″)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1‴→3″)-4″-*O*-caffeoyl-β-*D*-glucopyranoside。

化合物 **10**：淡黄色固体，$C_{36}H_{48}O_{19}$，negative FAB-MS *m*/*z*: 783 (81), 723 (15), 505 (15)。^{1}H-NMR (500 MHz, C_5D_5N) *δ*: 7.95 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-β′), 7.24 (1H, brs, H-2), 7.18 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6′), 7.16 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5′), 6.85 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 6.79 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-α′), 5.21 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1″), 4.99 (1H, brs, H-1‴), 4.81 (1H, d, *J* = 4.9 Hz, H-1⁗), 4.39 (1H, m), 4.23 (1H, m), 4.11 (1H, m), 4.03 (1H, m), 4.19 (1H, m), 4.11 (1H, m), 4.02 (1H, m), 3.83 (3H, s), 3.59 (3H, s), 1.63 (3H, dd, *J* = 17.4, 6.3 Hz, H-6‴)；^{13}C-NMR (125 MHz, C_5D_5N) *δ*: 167.7 (C-γ′), 151.2 (C-3), 149.1 (C-4′), 148.1 (C-4), 147.3 (C-3′), 146.3 (C-β′), 132.4 (C-1), 126.5 (C-1′), 120.1 (C-6′), 117.6 (C-6), 117.6 (C-5), 116.9 (C-5′), 115.1 (C-2), 114.9 (C-2′), 112.7 (C-α′), 107.7 (C-1⁗), 104.7 (C- 1″), 104.6 (C-1‴), 82.7 (C-2″), 82.0 (C-3″), 75.5 (C-5″), 75.4 (C-3⁗), 74.9 (C-4‴), 74.4 (C-2⁗), 73.3 (C-2‴), 72.8 (C-3‴), 71.8 (C-4′), 71.3 (C-α), 69.8 (C-5‴), 69.7 (C-4⁗), 67.5 (C-6‴), 64.3 (C-6″), 56.1 (-OCH_3), 56.0 (-OCH_3), 36.2 (C-β), 18.7 (C-6‴)。以上数据与文献报道基本一致[8]，故鉴定化合物 **10** 为 3-hydroxy-4-methoxy-β-phenylethoxy-*O*-[α-*L*-arabinopyranosyl-(1⁗→6″)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1‴→3″)-4″-*O*-caffeoyl-β-*D*-glucopyranoside。

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.

[2] Hussain A, Perveen S, Malik A, *et al*. Marrusidins A and B, new epimeric labdane diterpenes from *Marrubium anisodon* [*J*]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93(6): 1101-1104.

[3] 郭 峰, 梁侨丽, 闵知大. 地胆草中黄酮成分的研究 [J]. 中草药, 2002, 33(4): 303-304.

[4] 龚运淮, 丁立生. 天然产物核磁共振碳谱分析 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 2004.

[5] 梁永红, 叶 敏, 韩 健, 等. 骨碎补的木脂素和黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(1): 25-30.

[6] 冯 妍, 李晓明, 王斌贵. 红树林植物海榄雌化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(9): 1301-1303.

[7] Andary C, Wylde R, Laffite C, *et al*. Structures of verbascoside and orobanchoside, caffeic acid sugar esters from *Orobanche rapum-genistae* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(5): 1123-1127.

[8] Calis I, Gross G, Sticher O. Phenylpropanoid glycosides isolated from *Scrophularia scopolii* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(7): 2057-2061.