

弯管列当的化学成分研究

杨美珍, 王晓琴*, 李 超

内蒙古医科大学药学院, 内蒙古 呼和浩特 010110

摘要: 目的 研究列当科药用植物弯管列当 *Orobancha cernua* 全草的化学成分。方法 利用大孔树脂、硅胶、MCI、SephadexLH-20 等柱色谱技术分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从弯管列当全草 70%乙醇提取物分离鉴定了 12 个化合物, 其中 8 个为苯乙醇苷类: 阿克昔 (1)、campneoside II (2)、crenatoside (3)、campneoside I (4)、isocrenatoside (5)、异阿克昔 (6)、leucosceptoside A (7) 和肉苁蓉昔 F (8); 3 个为木脂素类: 丁香脂素-4'-O-β-D-葡萄糖苷 (9)、连翘脂素-4'-O-β-D-葡萄糖苷 (10) 和 isoeucommin A (11); 1 个为甾醇类: 豆甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷 (12)。结论 化合物 7 和 12 为首次从列当科植物中分离得到; 4、7、9~12 为首次从列当属植物中分离得到, 2、4、6~12 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 弯管列当; 阿克昔; 肉苁蓉昔 F; 丁香脂素-4'-O-β-D-葡萄糖苷; 豆甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)17-2447-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.17.005

Chemical constituents from *Orobancha cernua*

YANG Mei-zhen, WANG Xiao-qin, LI Chao

Department of Pharmacy, Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010110, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from *Orobancha cernua* in Orobanchaceae. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by macroporous resin, silica gel, Sephadex LH-20, and MCI column chromatographies. Their structures were determined by physicochemical properties and spectral data. **Results** Twelve compounds were isolated from 70% ethanol extract of *O. cernua*. Among them, eight phenylpropanoid glycosides were identified as acteoside (1), campneoside II (2), crenatoside (3), campneoside I (4), isocrenatoside (5), isoacteoside (6), leucosceptoside A (7), and cistanoside F (8), three lignans were identified as (+)-syringaresinol-4'-O-β-D-glucopyranoside (9), (+)-pinioresinol-4'-O-β-D-glucopyranoside (10), and isoeucommin A (11), and one steroidal was stigmasterol-3-O-β-D-glucoside (12). **Conclusion** Compounds 7 and 12 are isolated from the family Orobanchaceae for the first time; Compounds 4, 7, and 9—12 are isolated from the plants of *Orobancha* L. firstly, and compounds 2, 4, and 6—12 are found from *O. cernua* for the first time.

Key words: *Orobancha cernua* Loeffling; acteoside; cistanoside F; (+)-syringaresinol-4'-O-β-D-glucopyranoside; stigmasterol-3-O-β-D-glucoside

弯管列当 *Orobancha cernua* Loeffling 为列当科列当属一年生、二年生或多年生寄生草本植物, 又称独根草、兔子拐棍; 在我国主要分布于吉林西部(长岭)、内蒙古、河北、山西、陕西、甘肃、青海和新疆, 国外地中海地区, 俄罗斯、高加索、西伯利亚及中亚等地区, 亚州西部和蒙古也有分布^[1]。其全草入药, 具有补肾助阳、强筋骨的功能。民间可作肉苁蓉的代用品^[2-3]。国内外已经从列当属植物

中分到了具有良好生物活性的苯乙醇苷类成分^[4-6]。弯管列当资源丰富, 有明确的传统疗效记载, 本课题组前期的研究表明其醋酸乙酯部位和正丁醇部位有很好的清除 DPPH 的活性^[7]。因此利用大孔树脂、MCI、硅胶、SephadexLH-20 等柱色谱技术对其活性部位进一步分离纯化, 通过理化性质和现代波谱技术(UV、ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR)鉴定了 12 个化合物的结构。其中 8 个为苯乙醇苷类化合物:

收稿日期: 2014-06-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81260615); 内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2010BS1202)

作者简介: 杨美珍(1987—), 女, 硕士研究生。Tel: 15047831952 E-mail: 295119727@qq.com

*通信作者 王晓琴, 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事中蒙药活性成分分布规律及质量控制研究。

Tel: 13948816535 E-mail: nywangxiaoqin@163.com

阿克昔(acteoside, **1**)、campneoside II(**2**)、crenatoside (**3**)、campneoside I (**4**)、isocrenatoside (**5**)、异阿克昔(isoacteoside, **6**)、leucosceptoside A (**7**)、肉苁蓉昔 F (cistanoside F, **8**)；3 个为木脂素类：丁香脂素-4'-O- β -D-葡萄糖苷 [(+)-syringaresinol-4'-O- β -D-glucopyranoside, **9**]、连翘脂素-4'-O- β -D-葡萄糖苷 [(+)-pinoresinol-4'-O- β -D-glucopyranoside, **10**] 和 isoeucommin A (**11**)；1 个为甾醇类化合物：豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (stigmasterol-3-O- β -D-glucoside, **12**)。化合物 **7** 和 **12** 为首次从列当科植物中分离得到；**4**、**7**、**9**~**12** 为首次从列当属植物中分离得到，**2**、**4**、**6**~**12** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCEIII 500 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker)；LCQ Advantage MAX 液质联用仪(美国 Thermo)；GoodSee—II 型薄层色谱摄影仪(上海科哲生化科技有限公司)；大孔吸附树脂(天津南开化工厂)；MCI(日本三菱公司)；Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司)。柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂)。所用溶剂均为分析纯。

药材于 2007 年 8 月采集于内蒙古赤峰市，由内蒙古医科大学药用植物教研室王素巍讲师鉴定为弯管列当 *Orobancha cernua* Loeffling 的全草。样品标本保存于内蒙古医科大学药学院生药教研室。

2 提取与分离

取弯管列当干燥全草 4.75 kg，粉碎，用 70% 乙醇回流提取 3 次，每次 2 h，合并提取液，减压浓缩至无醇味，加入适量水混悬，依次用醋酸乙酯、饱和正丁醇萃取。正丁醇萃取部分减压浓缩，得浸膏 358.7 g。以水溶解混悬后，上 D101 型大孔吸附树脂，依次用 H₂O 及 10%、30%、50%、70%、90% 乙醇梯度洗脱，洗脱液浓缩得各部位。分别将其中 10%、30% 和 50% 乙醇洗脱部位经 MCI 柱色谱，以甲醇-水(1:9→10:0)梯度洗脱，以 250 mL 为 1 个流分，其中 10% 乙醇部位(A)共洗脱 22 份，30% 乙醇部位(B)共洗脱 92 份，50% 乙醇部位(C)共洗脱 64 份，经 TLC 检查，合并相同流分。分别将以下 10 个组分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱反复纯化。其中，组分 A(4~6)得到化合物 **8**(17 mg)；组分 B(9)、B(34~35)、B(61~64)、B(75~78) 和 B(79~83) 依次得到化合物 **1**(210 mg)、**7**(18 mg)、**4**(14 mg)、**5**(26 mg) 和 **11**(12 mg)；组分 B(84~86) 分到化合物 **9**(16 mg) 和 **10**(21

mg)；组分 C(16~17)、C(20) 和 C(21) 分别得到化合物 **2**(35 mg)、**6**(40 mg) 和 **3**(110 mg)。

醋酸乙酯提取物 149.9 g 经硅胶柱色谱，三氯甲烷-甲醇(10:0→5:5)梯度洗脱，收集 99 个流分，经 TLC 检查，合并相同流分。Fr. 32~33 合并后析出白色固体，甲醇重结晶得到化合物 **12**(45 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**：黄白色粉末，具吸湿性。10% 硫酸-乙醇显粉红色。ESI-MS m/z : 623 [M-H]⁻，确定相对分子质量为 624，分子式 C₂₉H₃₆O₁₅。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.69 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.67 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.56 (1H, dd, J = 1.5, 8.0 Hz, H-6), 2.79 (2H, m, H-7), 3.73, 4.04 (各 1H, m, H-8), 7.05 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.77 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.95 (1H, dd, J = 1.5, 8.5 Hz, H-6'), 7.59 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-7'), 6.27 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-8'), 4.37 (1H, d, J = 8.0 Hz, Glc-H-1), 5.18 (1H, d, J = 1.5 Hz, Rha-H-1), 1.09 (3H, d, J = 6.0 Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致^[8]，故鉴定化合物 **1** 为阿克昔。

化合物 **2**：黄白色粉末，具吸湿性。10% 硫酸-乙醇显土黄色。ESI-MS m/z : 639 [M-H]⁻，确定相对分子质量为 640，分子式 C₂₉H₃₆O₁₆。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.78 (1H, brs, H-2), 6.74 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.70 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-6), 4.75 (1H, dd, J = 2.5, 9.5 Hz, H-7), 3.60 (1H, overlapped, H-8a), 3.98 (1H, dd, J = 2.0, 10.0 Hz, H-8b), 7.05 (1H, brs, H-2'), 6.84 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-5'), 6.95 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6'), 7.59 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-7'), 6.27 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-8'), 4.41 (1H, d, J = 7.5 Hz, Glc-H-1), 5.21 (1H, brs, Rha-H-1), 1.09 (3H, d, J = 6.0 Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[8]，故鉴定该化合物 **2** 为 campneoside II。

化合物 **3**：黄白色粉末，具吸湿性。10% 硫酸-乙醇显土黄色。ESI-MS m/z : 621 [M-H]⁻，确定相对分子质量为 622，分子式 C₂₉H₃₄O₁₅。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.83 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.73 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.69 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6), 4.60 (1H, dd, J = 2.5, 10.5 Hz, H-7), 3.60 (1H, overlapped, H-8a), 3.99 (1H, dd, J = 2.5, 12.0 Hz, H-8b), 7.06 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2'), 6.78 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.96 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-6'),

表1 化合物1~8的¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据
Table 1 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) spectroscopic data for compounds 1—8

碳位	1	2	3	4	5	6	7	8
Aglycone								
1	131.4	127.6	129.8	130.6	129.9	130.0	130.1	
2	117.1	115.2	114.5	115.0	114.8	115.7	115.7	
3	146.1	146.1	146.4	146.5	146.4	145.4	144.7	
4	144.7	146.3	146.4	146.6	146.5	143.2	143.3	
5	116.3	116.2	116.2	116.4	116.3	115.0	114.9	
6	121.3	118.9	118.9	119.9	119.0	119.9	119.9	
7	36.6	73.7	78.4	84.4	78.4	35.3	35.2	
8	72.3	76.7	72.9	74.9	73.0	70.9	70.7	
7-OCH ₃				56.8/56.7				
Ester								
1'	127.6	133.6	127.6	127.7	127.7	126.3	126.3	126.3/126.2
2'	115.2	114.7	115.3	115.6	115.2	113.7	110.4	113.8
3'	146.8	146.8	146.8	146.8	146.9	145.4	147.9	145.4
4'	149.8	149.8	149.8	149.8	149.7	148.2	149.4	148.4/148.3
5'	116.5	116.5	116.5	116.6	116.6	115.2	115.2	115.0
6'	123.2	123.2	123.3	123.2	123.1	121.8	123.0	121.8
7'	148.0	148.0	148.3	148.1	147.4	145.9	145.4	146.6/146.5
8'	114.7	114.6	114.5	114.7	114.6	113.5	113.7	113.5/113.3
9'	168.3	168.3	167.9	168.3	169.1	167.8	166.9	167.0/166.9
3'-OCH ₃							55.1	
Glc								
1	104.2	104.6	99.0	104.4	99.1	102.9	102.8	96.7/92.6
2	76.2	76.4	81.9	76.3	82.0	73.9	74.8	73.3/69.4
3	81.6	81.3	77.4	81.4	78.8	82.5	80.2	80.3/77.8
4	70.5	72.0	70.4	70.5	70.3	68.7	69.2	69.0/68.9
5	76.0	76.1	77.8	76.1	77.4	74.3	74.6	76.0/74.7
6	62.4	62.3	62.1	62.4	64.6	63.3	61.0	61.1/61.0
Rha								
1	103.0	102.9	102.2	102.9	101.9	101.3	101.6	101.7/101.6
2	72.3	73.5	72.1	72.1	72.2	70.6	70.9	69.8
3	72.0	72.3	71.9	72.4	72.1	70.8	70.9	71.0
4	73.8	74.2	73.6	73.8	74.0	72.6	72.4	72.4
5	70.4	70.4	70.2	70.4	69.9	69.0	69.0	69.3
6	18.4	18.4	18.3	18.5	18.0	16.5	17.1	17.1

7.61 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 6.28 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8'), 4.55 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1), 3.45 (1H, dd, $J = 8.0, 9.0$ Hz, Glc-H-2), 4.13 (1H, t, $J = 9.0, 9.5$ Hz, Glc-H-3), 5.10 (1H, t, $J = 9.5, 10.0$ Hz, Glc-H-4), 3.75 (1H, m, Glc-H-5), 3.57 (1H, overlapped, Glc-H-6), 3.67 (1H, dd, $J = 1.5, 11.5$ Hz, Glc-H-6), 5.17 (1H, brs, Rha-H-1), 3.77 (1H, brs, Rha-H-2), 3.52 (1H, m, Rha-H-3), 3.27 (1H, dd, $J = 9.5, 9.5$ Hz,

Rha-H-4), 1.11 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表1。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 crenatoside。

化合物 **4**: 黄白色粉末, 具吸湿性。10%硫酸-乙醇显土黄色。HR-ESI-MS m/z : 653.206 6 [M-H]⁻ (理论值 653.208 2, C₃₀H₃₇O₁₆), 确定相对分子质量为 654, 分子式 C₃₀H₃₈O₁₆。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.79 (1H, brs, H-2), 6.69 (1H, d, $J = 8.0$

Hz, H-5), 6.66 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-6), 4.41 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 3.60 (1H, overlapped, H-8a), 3.99 (1H, m, H-8b), 3.20 (3H, s, 7-OCH₃), 7.06 (1H, brs, H-2'), 6.76 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5'), 6.95 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 7.59 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 6.27 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8'), 4.36 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-H-1), 5.21 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Rha-H-1), 1.09 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 4 为 campneoside I。

化合物 5: 黄白色粉末, 具吸湿性。10%硫酸-乙醇显土黄色。HR-ESI-MS m/z : 621.177 4 [M-H]⁻ (理论值 621.181 9, C₂₉H₃₃O₁₅), 确定相对分子质量为 622, 分子式 C₂₉H₃₄O₁₅。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.81 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.67 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6), 4.56 (1H, m, H-7), 3.62 (1H, m, H-8a), 3.95 (1H, dd, $J = 2.5, 12.0$ Hz, H-8b), 7.05 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.78 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.96 (1H, dd, $J = 1.5, 8.0$ Hz, H-6'), 7.58 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7'), 6.30 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'), 4.48 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-H-1), 3.37 (1H, m, Glc-H-2), 3.83 (1H, dd, $J = 9.0, 9.0$ Hz, Glc-H-3), 3.55 (1H, m, Glc-H-4), 3.76 (1H, m, Glc-H-5), 4.36, 4.54 (各 1H, m, Glc-H-6), 5.19 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, Rha-H-1), 3.81 (1H, m, Rha-H-2), 3.69 (1H, dd, $J = 3.5, 9.5$ Hz, Rha-H-3), 3.35 (1H, m, Rha-H-4), 4.0 (1H, m, Rha-H-5), 1.25 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 5 为 isocrenatoside。

化合物 6: 冷冻干燥后为黄白色粉末, 具吸湿性。10%硫酸-乙醇显粉红色。HR-ESI-MS m/z : 623.197 3 [M-H]⁻ (理论值 623.197 6, C₂₉H₃₅O₁₅), 确定相对分子质量为 624, 分子式为 C₂₉H₃₆O₁₅。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.68 (1H, brs, H-2), 6.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.54 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-6), 2.78 (2H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7), 3.72 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-8a), 3.95 (1H, t, $J = 9.5, 7.0$ Hz, H-8b), 7.06 (1H, brs, H-2'), 6.78 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5'), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 7.56 (1H, d, $J = 16.5$ Hz, H-7'), 6.29 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'), 4.34 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-H-1), 5.19 (1H, brs, Rha-H-1), 1.26 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (125 MHz,

CD₃OD) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 6 为异阿克苷。

化合物 7: 冷冻干燥后为黄白色粉末, 具吸湿性。10%硫酸-乙醇显粉红色。HR-ESI-MS m/z 637.216 5 [M-H]⁻ (理论值 637.213 2, C₃₀H₃₇O₁₅), 确定相对分子质量为 638, 分子式 C₃₀H₃₈O₁₅。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.82 (1H, brs, H-2), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 2.79 (2H, overlapped, H-7), 3.73, 4.03 (各 1H, m, H-8), 7.19 (1H, brs, H-2'), 6.95 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5'), 7.08 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 7.66 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 6.38 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 4.38 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-H-1), 5.20 (1H, brs, Rha-H-1), 1.10 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 7 为 leucosceptoside A。

化合物 8: 冷冻干燥后为黄白色粉末。10%硫酸-乙醇显军绿色。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.96 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 7.60 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7'), 6.28 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8'), 4.56 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-H-1), 5.19 (1H, brs, Rha-H-1), 1.10 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 8 为肉苁蓉苷 F。

化合物 9: 黄白色粉末 (甲醇)。10%硫酸-乙醇显蓝紫色。HR-ESI-MS m/z : 579.203 7 [M-H]⁻ (理论值 579.207 8, C₂₈H₃₅O₁₃), 确定相对分子质量为 580, 分子式 C₂₈H₃₆O₁₃。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 3.12 (1H, m, H-1), 4.71 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2), 3.90, 4.26 (各 1H, m, H-4), 3.12 (1H, m, H-5), 4.76 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-6), 3.40, 3.75 (各 1H, m, H-8), 6.71 (2H, brs, H-2', 6'), 3.84 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 6.66 (2H, brs, H-2'', 6''), 3.87 (6H, s, 3'', 5''-OCH₃), 4.85 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc-H-1)。 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 55.5 (C-1), 87.2 (C-2), 72.9 (C-4), 56.8 (C-5), 87.7 (C-6), 72.9 (C-8), 133.1 (C-1'), 104.8 (C-2'), 149.4 (C-3'), 136.2 (C-4'), 149.4 (C-5'), 104.8 (C-6'), 56.8 (3', 5'-OCH₃), 135.6 (C-1''), 104.5 (C-2''), 154.4 (C-3''), 139.6 (C-4''), 154.4 (C-5''), 104.5 (C-6''), 57.1 (3'', 5''-OCH₃), 105.4 (Glc-C-1), 75.7

(Glc-C-2), 77.8 (Glc-C-3), 71.3 (Glc-C-4), 78.3 (Glc-C-5), 62.6 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为丁香脂素-4'-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇)。10%硫酸-乙醇显蓝紫色。HR-ESI-MS m/z : 519.182 9 $[M-H]^-$ (理论值 519.186 6, $C_{26}H_{31}O_{11}$), 确定相对分子质量为 520, 分子式 $C_{26}H_{32}O_{11}$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.10 (1H, m, H-1), 4.69 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-2), 3.92, 4.23 (各 1H, m, H-4), 3.12 (1H, m, H-5), 4.75 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-6), 3.39, 3.68 (各 1H, m, H-8), 6.65 (1H, brs, H-2'), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 7.01 (1H, brs, H-2''), 7.13 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.90 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6''), 3.85 (3H, s, 3''-OCH₃), 4.86 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc-H-1); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 55.5 (C-1), 87.5 (C-2), 72.7 (C-4), 55.3 (C-5), 87.1 (C-6), 72.7 (C-8), 133.8 (C-1'), 111.0 (C-2'), 149.1 (C-3'), 147.3 (C-4'), 116.1 (C-5'), 120.1 (C-6'), 56.5 (3'-OCH₃), 137.4 (C-1''), 111.6 (C-2''), 150.9 (C-3''), 147.5 (C-4''), 118.0 (C-5''), 119.8 (C-6''), 56.8 (3''-OCH₃), 102.8 (Glc-C-1), 74.9 (Glc-C-2), 77.8 (Glc-C-3), 71.3 (Glc-C-4), 78.2 (Glc-C-5), 62.5 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为连翘脂素-4'-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇)。10%硫酸-乙醇显蓝紫色。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.12 (1H, m, H-1), 4.69 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2), 3.87, 4.21 (各 1H, m, H-4), 3.10 (1H, m, H-5), 4.74 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-6), 3.40, 3.68 (各 1H, m, H-8), 6.65 (2H, brs, H-2', 6'), 3.84 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 7.02 (1H, brs, H-2''), 7.13 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.94 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6''), 3.86 (3H, s, 3''-OCH₃), 4.87 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc-H-1)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 55.5 (C-1), 87.5 (C-2), 72.8 (C-4), 55.6 (C-5), 87.2 (C-6), 72.8 (C-8), 133.8 (C-1'), 104.6 (C-2'), 149.4 (C-3'), 137.6 (C-4'), 149.4 (C-5'), 104.6 (C-6'), 56.8 (3', 5'-OCH₃), 137.6 (C-1''), 111.8 (C-2''), 151.1 (C-3''), 147.6 (C-4''), 118.2 (C-5''), 119.8 (C-6''), 56.8 (3''-OCH₃), 102.9 (Glc-C-1), 75.0 (Glc-C-2), 77.9 (Glc-C-3), 71.4 (Glc-C-4), 78.3 (Glc-C-5), 62.6 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化

合物 **11** 为 isoeucommin A。

化合物 **12**: 白色粉末 (甲醇)。紫外 365 nm 下无荧光, 紫外 254 nm 下无暗斑, 10%硫酸-乙醇显粉红色。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 3.41 (1H, m, H-3), 5.32 (1H, brs, H-6), 5.13 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-22), 5.03 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-23), 0.65 (3H, s, 18-CH₃), 0.95 (3H, s, 19-CH₃), 0.90 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 21-CH₃), 0.81 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 26-CH₃), 0.79 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 27-CH₃), 0.77 (3H, d, $J = 5.5$ Hz, 29-CH₃), 4.21 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1); ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 36.8 (C-1), 31.2 (C-2), 76.9 (C-3), 41.7 (C-4), 140.4 (C-5), 121.1 (C-6), 31.4 (C-7), 31.4 (C-8), 50.5 (C-9), 36.1 (C-10), 21.0 (C-11), 39.1 (C-12), 41.8 (C-13), 56.1 (C-14), 23.8 (C-15), 28.7 (C-16), 55.3 (C-17), 12.0 (C-18), 19.0 (C-19), 40.1 (C-20), 20.8 (C-21), 137.9 (C-22), 128.8 (C-23), 49.6 (C-24), 31.3 (C-25), 18.8 (C-26), 19.6 (C-27), 25.5 (C-28), 11.7 (C-29), 100.8 (Glc-C-1), 73.4 (Glc-C-2), 76.7 (Glc-C-3), 69.9 (Glc-C-4), 76.6 (Glc-C-5), 61.0 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为豆甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷。

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 (第 69 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 中国药材公司. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [3] 内蒙古植物药志编辑委员会. 内蒙古植物药志 (第 5 卷) [M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1980.
- [4] Mauro S, Antonella D, Sebastiano F. The occurrence of phenylpropanoid glycosides in Italian *Orobanch* spp [J]. *Biochem Syst Ecol*, 1995, 23(7): 855-858.
- [5] Lin L C, Chiou W F, Chou C J. Phenylpropanoid glycosides from *Orobanch caerulea* [J]. *Planta Med*, 2004, 70(1): 50-53.
- [6] 赵 军, 闫 明, 黄 毅, 等. 紫花列当水溶性成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(4): 619-621.
- [7] 白贞芳, 陆景坤, 王晓琴, 等. 弯管列当提取物的抗氧化活性 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(18): 232-235.
- [8] 屠鹏飞, 李 军, 李友宾, 等. 臭牡丹苯乙醇苷类化合物的分离鉴定 [J]. 药学学报, 2005, 40(8): 722-727.
- [9] Murayama T, Yanagisawa Y, Kasahara A, et al. A novel phenylethanoid isocrenatoside isolated from the whole plant of *Orobanch caerulea* [J]. *Nat Med*, 1998, 52(5): 455-458.

- [10] Imakura Y, Kobayashi S, Mima A. Bitter phenylpropanoid glycosides from *Campsis chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(1): 139-146.
- [11] Takeda Y. A new phenolic glycoside from *Phtheirospermum japonicum* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(1): 180-183.
- [12] Kobayashi H, Karasawa H, Miyase T, *et al.* Studies on the constituents of *Cistanche herba*. V. Isolation and structures of two new phenylpropanoid glycosides, cistanosides E and F [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(4): 1452-1457.
- [13] Deyama T, Ikawa T, Nishibe S. The constituents of *Eucommia ulmoides* OLIV. II. Isolation and structures of three new lignan glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(9): 3651-3657.
- [14] 张冬梅, 胡立宏, 叶文才, 等. 白蜡树的化学成分研究 [J]. *中国天然药物*, 2003, 1(2): 79-81.
- [15] Sugiyama M, Kikuchi M. Studies on the constituents of *Osmathus* species. VII. Structures of lignans glycosides from leaves of *Osmathus asiaticus* Nakai [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(2): 483-485.
- [16] 郭盛, 段金殿, 赵金龙, 等. 酸枣果肉资源化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(10): 1905-1909.