

圆苞金足草化学成分研究

张亚梅, 蔡 英, 董 聪, 黄居敏, 李 旻, 杨 明, 张普照*

江西中医药大学, 江西 南昌 330004

摘 要: 目的 研究圆苞金足草 *Goldfussia pentstemonoides* 全草的化学成分。方法 采用色谱技术进行分离纯化, 根据波谱数据并参考文献鉴定化合物结构。结果 从圆苞金足草 95%乙醇提取物的正丁醇萃取部位分离得到 10 个芳香类化合物, 分别鉴定为毛柳苷 (1)、3,4,5-三甲氧基苯酚-1-*O*-6-*L*-鼠李糖基-(1→6)-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (2)、异类叶升麻苷 (3)、isonuomioside A (4)、苯甲醇-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (5)、淫羊藿次苷 F2 (6)、(-)-lyoniresinol 3α-*O*-β-*D*-glucopyranoside (7)、(+)-异落叶松脂素-9-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (8)、脱咖啡酰基毛蕊糖苷 (9)、dehydrodiconiferyl alcohol 4-*O*-β-*D*-glucopyranoside (10)。结论 所有化合物为首次从圆苞金足草中分离得到。

关键词: 圆苞金足草; 毛柳苷; 异类叶升麻苷; 淫羊藿次苷 F2; (+)-异落叶松脂素-9-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)22-3314-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.22.005

Chemical constituents from *Goldfussia pentstemonoides*

ZHANG Ya-mei, CAI Ying, DONG Cong, HUANG Ju-min, LI Yang, YANG Ming, ZHANG Pu-zhao

Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the whole plant of *Goldfussia pentstemonoides*. **Methods** The compounds were separated and purified by chromatographic methods. The structures were identified by spectroscopic analyses. **Results** Ten compounds were isolated from the *n*-butanol fraction of 95% ethanol extract in the whole plants of *G. pentstemonoides* and identified as salidroside (1), 1-(α-*L*-rhamnosyl-(1→6)-*O*-β-*D*-glucopyranosyloxy)-3,4,5-trimethoxybenzene (2), isoacteoside (3), isonuomioside A (4), benzyl-*O*-β-*D*-glucopyranoside (5), icariside F2 (6), (-)-lyoniresinol 3α-*O*-β-*D*-glucopyranoside (7), (+)-isolariciresinol-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside (8), decaffeoylverbascoside (9), and dehydrodiconiferyl alcohol 4-*O*-β-*D*-glucopyranoside (10). **Conclusion** All compounds are isolated from *G. pentstemonoides* for the first time.

Key words: *Goldfussia pentstemonoides* Nees; salidroside; isoacteoside; icariside F2; (+)-isolariciresinol-9-*O*-β-*D*-glucopyranoside

爵床科 (Acanthaceae) 植物分布广泛, 多数植物具有药用价值, 如马蓝 *Baphicacanthus cusia* (Nees) Bremek 根、叶药用, 治腮腺炎; 穿心莲 *Andrographis paniculata* (Burm. f.) Nees 茎叶极苦, 清热解毒; 爵床 *Rostellularia procumbens* (L.) Nees 全草入药, 治腰背痛、创伤。金足草属 *Goldfussia* Nees 属于爵床科, 多年生草本或灌木, 中国约 14 种, 华东、华中、华南、西南均有分布^[1-2]。该属植物中, 仅对细穗金足草 *G. psilostachys* (C. B. Clarke ex W. W. Sm.) Bremek. 和滇金足草 *G. yunnanensis* (Diels) Tsui 进行了活性与化学成分的研究, 化合物结构类型主要是二萜类、环烯醚萜、芳香类等, 二

者醇提取物对 K562 细胞具有较强的抑制作用^[3-5]。但是同属植物圆苞金足草 *G. pentstemonoides* Nees 的化学成分和药效未见报道。因此本实验对圆苞金足草化学成分进行了研究, 通过各种分离技术, 从圆苞金足草 95%乙醇提取物的正丁醇萃取部位分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为毛柳苷 (salidroside, 1)、3,4,5-三甲氧基苯酚-1-*O*-6-*L*-鼠李糖基-(1→6)-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 [1-α-*L*-rhamnosyl-(1→6)-*O*-β-*D*-glucopyranosyloxy-3,4,5-trimethoxybenzene, 2]、异类叶升麻苷 (isoacteoside, 3)、isonuomioside A (4)、苯甲醇-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (benzyl-*O*-β-*D*-glucopyranoside, 5)、淫羊藿次苷 F2 (icariside F2,

收稿日期: 2015-07-02

基金项目: 江西省卫生厅项目 (2014A005); 江西民族传统药现代科技与产业发展协同创新中心子课题 (JXXT201402017)

作者简介: 张亚梅, 主要从事中药与民族药的生药学研究。E-mail: yameizhang01@126.com

*通信作者 张普照 Tel: 18270852060 E-mail: zhpuzh@163.com

6)、(-)-lyoniresinol 3 α -O- β -D-glucopyranoside (7)、(+)-异落叶松脂素-9-O- β -D-吡喃葡萄糖苷[(+)-isolariciresinol-9-O- β -D-glucopyranoside, 8]、脱咖啡酰基毛蕊糖苷(decaffeoylverbascoside, 9)、dehydrodiconiferyl alcohol 4-O- β -D-glucopyranoside (10)。所有化合物为首次从圆苞金足草中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 600 和 Agilent 400 MR DD2 核磁共振波谱仪; LC-6AD 制备型高效液相色谱仪(日本岛津株式会社); 柱色谱硅胶(200~300目)和 GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司, 瑞典); 反相 ODS 填料(YMC 公司, 日本); Agilent 1200 谱仪(Agilent 公司, 美国); 分析高效液相色谱柱为 Welch AQ-C₁₈ 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m); 制备高效色谱柱为 YMC-PACK ODS-A (250 mm×10 mm, 5 μ m)。高效液相色谱用甲醇为色谱级(TEDIA), 其余试剂均为分析级。

圆苞金足草于2014年采集于重庆金佛山, 经重庆市药物种植研究所林茂祥副研究员鉴定为圆苞金足草 *Goldfussia pentstemonoides* Nees。

2 提取与分离

干燥的圆苞金足草全草 2.5 kg, 粉碎, 60%乙醇回流提取3次, 每次1 h, 合并提取液, 减压回收溶剂得浸膏 200 g, 将浸膏分散于水中, 分别用石油醚、醋酸乙酯及正丁醇萃取, 得正丁醇部分 20 g, 经 Sephadex LH-20 柱色谱, 二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱后得到2个流分 A₁(5 g)和 A₂(13 g)。A₂经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇(10:1、7:1、5:1)梯度洗脱, 得4个部分, A₂-1(3 g)、A₂-2(2 g)、A₂-3(4 g)、A₂-4(2 g)。A₂-1、A₂-2 采用制备液相色谱(乙腈-水)反复纯化, 得到化合物 1(5 mg)、2(10 mg)、3(7 mg)、4(13 mg)、5(8 mg)、6(8 mg)、7(11 mg)、8(10 mg)、9(15 mg)、10(20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.05 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.68 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 4.28 (1H, d, J = 7.8 Hz, Glc-H-1), 2.78~2.84 (2H, m, H-7), 3.72~3.61 (2H, m, H-8); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 155.3 (C-1), 114.6 (C-2, 6), 129.2 (C-3, 5), 129.5 (C-4), 34.9 (C-7), 70.6 (C-8), 102.9 (Glc-C-1), 73.6 (Glc-C-2),

76.5 (Glc-C-3), 70.1 (Glc-C-4), 76.6 (Glc-C-5), 61.2 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 1 为毛柳苷。

化合物 2: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.43 (2H, s, H-2, 6), 4.81 (1H, d, J = 7.5 Hz, Glc-H-1), 4.68 (1H, d, J = 1.5 Hz, Rha-H-1), 3.81 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.69 (3H, s, 4-OCH₃), 1.19 (3H, d, J = 6.2 Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 153.3 (C-1), 94.6 (C-2, 6), 154.4 (C-3, 5), 133.0 (C-4), 101.5 (Glc-C-1), 73.4 (Glc-C-2), 76.3 (Glc-C-3), 70.0 (Glc-C-4), 75.4 (Glc-C-5), 66.3 (Glc-C-6), 100.5 (Rha-C-1), 70.6 (Rha-C-2), 70.9 (Rha-C-3), 72.5 (Rha-C-4), 68.3 (Rha-C-5), 16.5 (Rha-C-6), 55.2 (3, 5-OCH₃), 59.8 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 2 为 3,4,5-三甲氧基苯酚-1-O-6-L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 3: 黄色无定形粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.54 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 7.03 (1H, s, H-2'), 6.79 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.67 (1H, s, H-2), 6.64 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.51 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6), 6.27 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 5.20 (1H, s, Rha-H-1), 4.33 (1H, d, J = 7.9 Hz, Glc-H-1), 1.17 (3H, d, J = 6.0 Hz, Rha-H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 130.0 (C-1), 115.3 (C-2), 144.6 (C-3), 143.1 (C-4), 115.1 (C-5), 120.1 (C-6), 35.2 (C-7), 70.8 (C-8), 126.3 (C-1'), 113.8 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.1 (C-4'), 115.8 (C-5'), 122.0 (C-6'), 145.9 (C-7'), 113.4 (C-8'), 167.9 (C-9'), 102.9 (Glc-C-1), 74.2 (Glc-C-2), 82.5 (Glc-C-3), 68.9 (Glc-C-4), 73.9 (Glc-C-5), 63.3 (Glc-C-6), 101.3 (Rha-C-1), 71.1 (Rha-C-2), 70.9 (Rha-C-3), 72.6 (Rha-C-4), 68.7 (Rha-C-5), 16.6 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 3 为异类叶升麻苷。

化合物 4: 黄色无定形粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.54 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 7.02 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.87 (1H, dd, J = 8.3, 2.0 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6), 6.66 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.62 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.52 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.27 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 5.28 (1H, d, J = 2.8 Hz, Api-H-1), 4.34 (1H, d, J = 7.8 Hz, Glc-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 129.9 (C-1), 115.6 (C-2), 144.7 (C-3), 143.2 (C-4),

114.9 (C-5), 119.9 (C-6), 71.0 (C-7), 35.3 (C-8), 126.2 (C-1'), 113.6 (C-2'), 145.8 (C-3'), 148.2 (C-4'), 115.1 (C-5'), 121.8 (C-6'), 145.3 (C-7'), 113.4 (C-8'), 167.7 (C-9'), 102.9 (Glc-C-1), 73.5 (Glc-C-2), 83.9 (Glc-C-3), 68.9 (Glc-C-4), 73.3 (Glc-C-5), 63.2 (Glc-C-6), 109.9 (Api-C-1), 76.5 (Api-C-2), 79.1 (Api-C-3), 73.7 (Api-C-4), 63.7 (Api-C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[9-10], 故鉴定化合物 **4** 为 isonuomioside A。

化合物 **5**: 黄色无定形粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.41 (2H, d, J = 6.9 Hz, H-2, 6), 7.33 (2H, d, J = 7.0 Hz, H-3, 5), 7.34~7.23 (1H, m, H-4), 4.92 (1H d, J = 11.8 Hz, H-7), 4.65 (1H, d, J = 11.8 Hz, H-7), 4.34 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 137.6 (C-1), 127.7 (C-2, 6), 127.8 (C-3, 5), 127.2 (C-4), 70.3 (C-7), 101.8 (Glc-C-1), 73.6 (Glc-C-2), 76.6 (Glc-C-3), 70.2 (Glc-C-4), 76.6 (Glc-C-5), 61.3 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为苯甲醇-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.42 (2H, d, J = 6.9 Hz, H-2, 6), 7.32 (2H, d, J = 7.0 Hz, H-3, 5), 7.22~7.31 (1H, m, H-4), 4.94 (1H d, J = 2.8 Hz, Api-H-1), 4.64 (2H, m, H-7), 4.34 (1H, d, J = 7.7 Hz, Glc-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 137.7 (C-1), 127.8 (C-3, 5), 127.5 (C-2, 6), 127.2 (C-4), 104.9 (Glc-C-1), 75.5 (Glc-C-2), 76.6 (Glc-C-3), 70.6 (Glc-C-4), 76.0 (Glc-C-5), 69.9 (Glc-C-6), 109.4 (Api-C-1), 76.4 (Api-C-2), 82.4 (Api-C-3), 74.4 (Api-C-4), 65.8 (Api-C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为淫羊藿次苷 F2。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末。 $[\alpha]_D^{20}$ -35.6° (c 0.1, CH₃OH)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.55 (1H, s, H-8), 6.40 (2H, s, H-2', 6'), 4.20 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-4), 4.12 (1H, d, J = 8.1 Hz, Glc-H-1), 3.83 (3H, s, 4-OCH₃), 3.73 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.31 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 33.9 (C-1), 40.7 (C-2), 46.8 (C-3), 43.0 (C-4) 147.7 (C-5), 139.0 (C-6), 148.8 (C-7), 108.0 (C-8), 130.3 (C-9), 126.6 (C-10), 134.6 (C-1'), 107.1 (C-2', 6'), 139.5 (C-4'), 149.1 (C-3', 5'), 71.6 (C-3 α), 66.4 (C-2 α), 104.9 (Glc-C-1), 75.3 (Glc-C-2), 78.4 (Glc-C-3), 71.8 (Glc-C-4), 78.0 (Glc-C-5), 63.0 (Glc-C-6), 60.3

(5-OCH₃), 57.0 (3', 5'-OCH₃), 56.7 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 (-)-lyoniresinol 3 α -*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 **8**: 白色粉末。 $[\alpha]_D^{20}$ +29.0° (c 0.1, CH₃OH)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.78 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.73 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.62 (1H, dd, J = 8.0, 1.8 Hz, H-6), 6.64 (1H, s, H-2'), 6.16 (1H, s, H-5'), 4.10 (1H, d, J = 7.8 Hz, Glc-H-1), 3.79 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.79 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 137.2 (C-1), 112.8 (C-2), 145.7 (C-3), 143.7 (C-4), 114.6 (C-5), 121.7 (C-6), 46.4 (C-7), 44.5 (C-8), 67.9 (C-9), 127.7 (C-1'), 110.9 (C-2'), 147.5 (C-3'), 144.4 (C-4'), 115.9 (C-5'), 132.9 (C-6'), 38.0 (C-8'), 32.5 (C-7'), 63.7 (C-9'), 103.8 (Glc-C-1), 73.8 (Glc-C-2), 76.5 (Glc-C-3), 70.2 (Glc-C-4), 76.7 (Glc-C-5), 61.3 (Glc-C-6), 55.0 (-OCH₃), 54.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为 (+)-异落叶松脂素-9-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.70 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2), 6.69 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.57 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 5.17 (1H, d, J = 1.4 Hz, Rha-H-1), 4.31 (1H, d, J = 7.9 Hz, Glc-H-1), 1.27 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 130.1 (C-1), 115.7 (C-2), 144.7 (C-3), 143.3 (C-4), 119.9 (C-6), 114.9 (C-5), 71.0 (C- α), 35.2 (C- β), 102.8 (Glc-C-1), 76.5 (Glc-C-2), 83.1 (Glc-C-3), 74.3 (Glc-C-5), 70.7 (Glc-C-4), 16.5 (Rha-C-6), 101.4 (Rha-C-1), 70.8 (Rha-C-2), 68.8 (Rha-C-3), 72.6 (Rha-C-4), 68.7 (Rha-C-5), 61.3 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为脱咖啡酰基毛蕊糖苷。

化合物 **10**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.05 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5), 6.93 (1H, s, H-2), 6.86 (2H, s, H-2', 6'), 6.83 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-6), 6.44 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'), 6.12 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'), 5.49 (1H, d, J = 5.8 Hz, H-7), 4.10 (2H, d, J = 5.7 Hz, H-9'), 4.78 (1H, d, J = 7.8 Hz, Glc-H-1), 3.79 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.73 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 136.7 (C-1), 109.7 (C-2), 149.6 (C-3), 146.3 (C-4), 116.6 (C-5), 118.0 (C-6), 87.4 (C-7), 54.0 (C-8), 63.0 (C-9), 131.4 (C-1'), 115.1 (C-2'), 144.1 (C-3'), 147.8 (C-4'),

128.6 (C-5'), 110.7 (C-6'), 130.6 (C-7'), 126.3 (C-8'), 101.3 (Glc-C-1), 76.8 (Glc-C-3), 73.4 (Glc-C-2), 69.9 (Glc-C-4), 76.4 (Glc-C-5), 61.1 (Glc-C-6), 55.4 (OCH₃), 55.3 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16],故鉴定化合物**10**为 dehydrodiconiferyl alcohol 4-O-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, 2002.
- [2] 中华本草编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [3] Luo Y G, Zhou M, Qi H Y, *et al.* Novel cadinane and norcadinane sesquiterpenes and a new propanoate from *Goldfussia psilostachys* [J]. *Plant Med*, 2005, 71: 1081-1084.
- [4] 余红伟. 滇金足草、调缨菊和长喙吴萸的化学成分研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2008.
- [5] Gao X P, Zhang G L, Zhou M, *et al.* Antiproliferative activity of *Goldfussia psilostachys* ethanolic extract on K562 leukemia cells [J]. *Fitoterapia*, 2004, 75(7): 639-644.
- [6] Han X, Zhang T, Wei Y, *et al.* Separation of salidroside from *Rhodiola crenulata* by high-speed counter-current chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2002, 971(1): 237-241.
- [7] 时 静, 李创军, 张东明, 等. 圆锥绣球化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 10(5): 3007-3009.
- [8] 宋志宏, 屠鹏飞, 赵玉英, 等. 管花肉苁蓉的苯乙醇苷类成分 [J]. 中草药, 2000, 31(11): 808-810.
- [9] 郑晓珂, 李 军, 冯卫生, 等. 石胆草的苯乙醇苷类成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(10): 881-883.
- [10] Kasai R, Ogawa K, Ohtani K, *et al.* Phenolic glucoside from Nuo-Mi-Xiang-Cao, a Chinese acanthaceous herb [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(4): 927-929.
- [11] 倪付勇, 陈 重, 许琼明, 等. 高山红景天化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(7): 798-802.
- [12] 蒋 伟, 王长虹, 王峥涛. 当归水溶性成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2010, 45(2): 101-103.
- [13] 李薇薇, 史海明, 王梦月, 等. 宜昌莢蒾和日本珊瑚树的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2011, 46(16): 1234-1237.
- [14] 王彦志, 曾 光, 张 萌, 等. 九节菖蒲化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(9): 1219-1222.
- [15] 南海函, 尹 浩, 张 偲. 许树中苯乙醇苷类化合物的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(6): 1008-1011.
- [16] 戴好富, 刘玉青, 邓世明, 等. 毛剪秋罗的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(1): 9-12.