

黄花角蒿的化学成分研究

高燕萍¹, 钟国跃¹, 沈云亨^{2*}

1. 江西中医药大学 中药资源与民族药研究中心, 江西 南昌 330004

2. 第二军医大学药学院, 上海 200433

摘要: 目的 对黄花角蒿 *Incarvillea sinensis* var. *przewalskii* 全草的化学成分进行研究。方法 采用正相硅胶、凝胶 Sephadex LH-20 以及半制备高效液相色谱等多种色谱技术进行分离纯化, 运用 NMR、MS 等波谱学方法以及结合文献数据对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 从黄花角蒿全草 80%乙醇水溶液提取物中分离得到 13 个化合物, 包括生物碱和苯乙醇苷类化合物, 其结构分别鉴定为对丁氧基红景天苷(1)、角蒿辛 C(2)、角蒿酯碱(3)、7-羟基多花藤碱(4)、角蒿原碱(5)、苯乙醇葡萄糖苷(6)、地黄苷(7)、类叶升麻苷(8)、去酰基异角胡麻苷(9)、去咖啡酰基类叶升麻苷(10)、carceorioside B(11)、红景天苷(12)、去酰基类叶升麻苷二甲醚(13)。结论 化合物 1 为新化合物, 其他化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 黄花角蒿; 生物碱; 苯乙醇苷; 对丁氧基红景天苷; 角蒿酯碱; 地黄苷; 类叶升麻苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2016)05-0712-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.05.003

Chemical constituents from *Incarvillea sinensis* var. *przewalskii*

GAO Yan-ping¹, ZHONG Guo-yue¹, SHEN Yun-heng²

1. Research Center of Natural Resources of Chinese Medicinal Materials and Ethnic Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the whole plant of *Incarvillea sinensis* var. *przewalskii*, and a systematically phytochemical investigation was carried out. **Methods** The chemical constituents were isolated by column chromatographies, such as silica gel and Sephadex LH-20 columns as well as semi-preparative HPLC, and their structures were determined on the basis of MS, NMR spectroscopic analyses, and/or comparison with literature data. **Results** Thirteen compounds, including alkaloids and phenylethanoid glycosides, were isolated from the 80% ethanol extract of the whole plants. Their structures were elucidated as *p*-butoxyl-salidroside (1), incasine C (2), incarvillateine (3), 7-hydroxyskytanthine (4), incarvilline (5), phenethylalcohol glucoside (6), martynoside (7), acteoside (8), deacylisomartynoside (9), decaffeoylacteoside (10), carceorioside B (11), salidroside (12), and deacylacteoside dimethyl ether (13). **Conclusion** Compound 1 is a new one, and the other compounds are isolated from this species for the first time.

Key words: *Incarvillea sinensis* Lam. var. *przewalskii* (Batalin) C. Y. Wu et W. C. Yin; alkaloids; phenylethanoid glycosides; *p*-butoxyl-salidroside; incarvillateine; martynoside; acteoside

黄花角蒿 *Incarvillea sinensis* Lam. var. *przewalskii* (Batalin) C. Y. Wu et W. C. Yin 为紫葳科 (Bignoniaceae) 角蒿属 *Incarvillea* Juss. 多年生草本植物, 生于海拔 2 000~3 350 m 的高山草坡或混交林下, 我国主要分布在甘肃、陕西、青海、四川西北部^[1]。该植物具有祛风除湿、解毒、杀虫等功效,

甘肃民间将其根及根茎用于治疗咽炎, 效果较佳。然而, 有关该植物化学成分的研究尚未见报道。为了探讨该植物的药效物质基础, 本实验对其全草进行了提取分离, 鉴定得到了 13 个化合物, 分别为对丁氧基红景天苷 (*p*-butoxyl-salidroside, 1)、角蒿辛 C (incasine C, 2)、角蒿酯碱 (incarvillateine, 3)、

收稿日期: 2015-12-15

作者简介: 高燕萍, 江西中医药大学讲师。

*通信作者: 沈云亨, 博士, 硕士生导师。Tel: (021)81871245 E-mail: shenyunheng@hotmail.com

7-羟基多花藤碱(7-hydroxy-dehydroskytanthine, **4**)、角蒿原碱(incavilline, **5**)、苯乙醇葡萄糖苷(phenethylalcohol glucoside, **6**)、地黄苷(martynoside, **7**)、类叶升麻苷(acteoside, **8**)、去酰基异角胡麻苷(deacylisomartynoside, **9**)、去咖啡酰基类叶升麻苷(decaffeoylacteoside, **10**)、carceorioside B(**11**)、红景天苷(salidroside, **12**)、去酰基类叶升麻苷二甲醚(deacylacteoside dimethyl ether, **13**)。其中化合物**1**为新化合物,其他化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

RY-2 型熔点仪(天津分析仪器厂); Bruker Vector 22 红外光谱仪; SHIMADZU UV-2550 紫外光谱仪; PerkinElmer Model 343 旋光仪; Bruker DRX-300 型、Bruker DRX-400 型、Bruker DRX-600 型核磁共振仪; Agilent MSD-Trip-XCT 质谱仪, Q-Tof micro (ESI-MS) 质谱仪; X-ray 四圆单晶衍射仪(德国布鲁克 APEX 公司); SHIMADZU LC-2010AHT 中压制备液相色谱仪; BUCHI C605。柱色谱填料: 硅胶 H (200~300 目), 烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂; Sephadex LH-20, Pharmacia 公司; 反相硅胶 C₁₈(50 μm), 日本富士公司; HSGF254 硅胶色谱板, 烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂; 反相硅胶板(Merk 公司); 提取用乙醇为工业试剂, 其余化学试剂均为分析纯; 液相色谱用试剂为色谱纯。

黄花角蒿全草于 2010 年采自青海西宁, 经第二军医大学张汉明教授鉴定为紫葳科角蒿属植物黄花角蒿 *Incarvillea sinensis* Lam. var. *przewalskii* (Batalin) C. Y. Wu et W. C. Yin。

2 提取与分离

将黄花角蒿全草 10 kg 用 80%乙醇水溶液回流提取 3 次, 回收乙醇, 得到乙醇提取物 802 g, 加水混悬, 5% HCl 调 pH 值 2~3, 用石油醚、醋酸乙酯进行梯度萃取, 得到石油醚部位 45 g 和醋酸乙酯部位 156 g。水部分再加 5% NaOH 调 pH 值 10~11, 再用三氯甲烷萃取, 分别得到总生物碱部位 25 g 和水层。将醋酸乙酯部位经常压硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯(100:1、50:1、30:1、10:1、5:1、1:1) 梯度洗脱, 得到 10 个流分 Fr. 1~10。将 Fr. 3 (20.0 g) 依次经过 Sephadex LH-20 (甲醇) 和硅胶柱色谱分离, 得到化合物**1**(15.0 mg)、**7**(60.0 mg)、**8**(23.0 mg)、**9**(9.0 mg)。将 Fr. 6 (13.0 g) 经过 ODS 柱色谱, 20%~100%甲醇梯度洗脱, 得

到 8 个部分 Fr. 6-1~6-8。将 Fr. 6-3 (195 mg) 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 和硅胶柱色谱分离纯化, 得到化合物**6**(7.0 mg)、**10**(59.0 mg)、**11**(9.1 mg)、**12**(11.5 mg)、**13**(9.0 mg)。总生物碱部位经 ODS 柱色谱, 20%~100%甲醇梯度洗脱, 得到 6 个部分 Fr. 1~6。将 Fr. 3 (195 mg) 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 和硅胶柱色谱分离纯化, 得到化合物**2**(15.0 mg)、**3**(17.0 mg)、**4**(12.3 mg)、**5**(9.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 无色油状物, 溶于甲醇。ESI-MS 显示准分子离子峰为 m/z 379 $[M+Na]^+$, HR-ESI-MS m/z : 379.172 8 $[M+Na]^+$ (计算值 C₁₈H₂₈O₇Na, 379.172 7), 确定分子式为 C₁₈H₂₈O₇, 不饱和度为 5, 推测含有 1 个苯环片段。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) 谱低场区显示有 1 组对位取代苯环质子信号 δ_H 6.81 (2H, d, $J = 8.7$ Hz), 7.15 (2H, d, $J = 8.7$ Hz), δ_H 3.00~4.50 包含 1 个葡萄糖基质子信号, 高场区有 1 个三重峰甲基信号 δ_H 0.98 (3H, t, $J = 7.5$, 15.0 Hz); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) 谱给出 18 个碳信号, 分别为 1 个甲基 (δ 14.2)、6 个亚甲基 (δ 20.3, 32.5, 36.3, 62.7, 68.7, 72.0)、9 个次甲基 (δ 71.6, 75.1, 77.9, 78.1, 104.3, 115.4×2, 130.9×2) 和 2 个季碳 (δ 131.9, 159.1); 以上数据和红景天苷^[2]的数据基本一致, 仅多了 1 个正丁基片段信号。在 ¹H-¹H COSY 谱中, H-1"/H-2"/H-3"/H-4"的相关信号证实了上述推论。在 HMBC 谱中, H-1"与 C-4 有关, 表明丁氧基与 C-4 位相连(图 1)。综上推断化合物**1**的结构见图 2, 命名为对丁氧基红景天苷, 具体核磁数据见表 1。

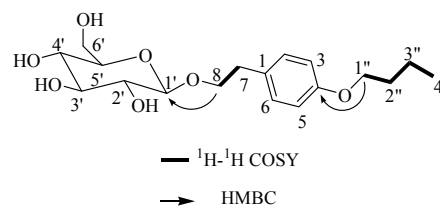


图 1 化合物**1**的关键的¹H-¹H COSY 和 HMBC 相关
Fig. 1 Key ¹H-¹H COSY and HMBC correlations of compound **1**

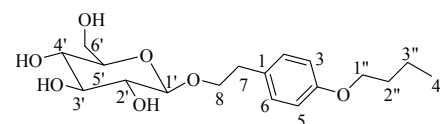


图 2 化合物**1**的结构
Fig. 2 Structure of compound **1**

表1 化合物1的¹H-NMR和¹³C-NMR数据
Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compound 1

碳位	δ _C	δ _H
1	131.9	
2	130.9	7.15 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz)
3	115.4	6.81 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz)
4	159.1	
5	115.4	6.81 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz)
6	130.9	7.15 (d, <i>J</i> = 8.7 Hz)
7	36.3	2.86 (t, <i>J</i> = 6.6, 13.2 Hz)
8	72.0	3.69 (m), 4.05 (m)
1'	104.3	4.29 (d, <i>J</i> = 7.8 Hz)
2'	75.1	3.18 (m)
3'	78.1	3.35 (m)
4'	71.6	3.27 (m)
5'	77.9	3.26 (m)
6'	62.7	3.68 (t, <i>J</i> = 12.0, 1.8 Hz) 3.86 (t, <i>J</i> = 12.0, 1.8 Hz)
1''	68.7	3.93 (t, <i>J</i> = 13.2, 6.6 Hz)
2''	32.5	1.73 (m)
3''	20.3	1.49 (m)
4''	14.2	0.98 (t, <i>J</i> = 7.5, 15.0 Hz)

化合物2: 无色油状物, ESI-MS 给出分子离子峰为 m/z 475 $[M+H]^+$, 473 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 474。碘化铯钾显色呈阳性。结合¹H-和¹³C-NMR谱, 推断分子式为C₂₉H₃₈N₄O₂。分析该化合物的¹³C-NMR谱和DEPT谱, 发现该化合物具有典型的大环精胺类生物碱的信号特征,¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) 谱低场区显示有1组双取代烯氢质子信号δ 6.07 (1H, d, *J* = 12.8 Hz), 6.62 (1H, d, *J* = 12.8 Hz), 10个芳氢质子信号δ 7.25~7.39 (10H, m), 高场区有22个亚甲基氢信号δ 1.57~2.07 (8H, m), 2.44~3.76 (14H, m), 以及1个次甲基氢信号δ_H 4.08 (1H, m); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 24.5, 24.7, 24.9, 25.2, 26.8, 28.6, 28.7 (C-3, 11, 15, 16), 36.7, 37.8, 42.6, 43.1, 45.0, 46.9, 47.0, 47.2, 47.3, 48.3, 50.3, 50.4 (C-2, 4, 7, 10, 12, 14, 17), 64.0 (C-8), 123.5, 123.6 (C-8'), 126.9, 127.1, 127.6, 127.8, 127.9, 128.0, 128.3, 128.4, 128.5, 128.6, 128.8, 128.9 (C-2', 3', 4', 5', 6', 2'', 3'', 4'', 5'', 6''), 133.3, 133.4 (C-7'), 135.3, 135.4 (C-1'), 140.8, 141.3 (C-1''), 169.8, 170.0 (C-9'), 171.4, 171.5 (C-6)。以上核磁数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物2为角蒿辛C。

化合物3: 无色油状物, ESI-MS 给出分子离子峰为 m/z 719 $[M+H]^+$, 717 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 718。碘化铯钾显色呈阳性。结合¹H-和¹³C-NMR

谱, 推断分子式为C₄₂H₅₈N₂O₈。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) 谱低场区显示有6个芳氢质子信号δ_H 6.78~6.83 (6H, m), 高场区有4个双峰甲基质子信号δ 0.60 (3H, d, *J* = 7.2 Hz), 0.72 (3H, d, *J* = 6.8 Hz), 0.76 (3H, d, *J* = 6.8 Hz), 0.81 (3H, d, *J* = 7.6 Hz), 2个单峰甲基质子信号δ 3.87 (3H, s), 3.89 (3H, s), 其他质子信号处于相对较高场;¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) 谱显示有2个单萜生物碱片段δ: 14.4 (4-Me), 14.9 (4'-Me), 16.9 (8-Me), 17.1 (8'-Me), 29.2 (C-6), 29.7 (C-6'), 30.3 (C-4, 4'), 37.3 (C-5), 37.4 (C-5'), 40.4 (C-8, 8'), 45.8 (N-Me), 45.9 (N'-Me), 46.1 (C-9, 9'), 57.2 (C-1), 57.3 (C-1'), 57.5 (C-3), 57.6 (C-3'), 76.4 (C-7), 76.6 (C-7'); 2个C₆-C₃片段碳信号δ: 130.5 (C-1''), 130.7 (C-1'''), 110.8 (C-2'', 2'''), 145.1 (C-3''), 145.3 (C-3'''), 146.7 (C-4'', 4'''), 114.6 (C-5'', 5'''), 119.9 (C-6''), 120.4 (C-6'''), 41.2 (C-7''), 41.8 (C-7'''), 47.3 (C-8''), 47.9 (C-8'''), 171.7 (C-9''), 171.9 (C-9'''); 以及2个甲氧基碳信号55.8 (3'', 3'''-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物3为角蒿酯碱。

化合物4: 无色油状物, ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 204 $[M+Na]^+$, 180 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 181。碘化铯钾显色呈阳性。结合¹H-和¹³C-NMR谱, 推断分子式为C₁₁H₁₉NO。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) 谱信号显示有1个烯质子信号δ 5.30 (1H, d, *J* = 2.0 Hz), 1个氧取代的次甲基质子信号δ 4.31 (1H, m), 2个双峰甲基质子信号δ 0.99 (3H, d, *J* = 8.0 Hz), 1.11 (3H, d, *J* = 8.0 Hz) 以及1个单峰甲基质子信号δ 2.23 (3H, s, N-Me); ¹³C-NMR谱 (150 MHz, CDCl₃) 显示有3个甲基δ 15.1 (C-10), 17.2 (C-11), 48.2 (N-Me), 2个亚甲基δ 63.7, 63.7 (C-1, 3), 5个次甲基δ 32.2 (C-4), 48.1 (C-8), 50.1 (C-9), 84.3 (C-7), 123.3 (C-6) 以及1个季碳δ 149.7 (C-5) 信号。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物4为7-羟基多花藤碱。

化合物5: 无色晶体, ESI-MS 给出分子离子峰为 m/z 184 $[M+H]^+$, 182 $[M-H]^-$, 相对分子质量为 183。碘化铯钾显色呈阳性。结合¹H-和¹³C-NMR谱, 推断分子式为C₁₁H₂₁NO。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) 谱信号显示有1个氧取代的次甲基质子信号δ 4.31 (1H, m), 2个双峰甲基质子信号δ 0.86 (3H, d, *J* = 8.0 Hz), 1.02 (3H, d, *J* = 8.0 Hz) 以及1个单峰甲基质子信号δ 2.27 (3H, s); ¹³C-NMR (150

MHz, CDCl_3) 谱显示有3个甲基 δ : 14.2 (C-10), 17.4 (C-11), 46.2 (N-Me), 3个亚甲基 δ : 32.7 (C-6), 58.0, 58.0 (C-1, 3) 和5个次甲基 δ : 30.5 (C-4), 37.5 (C-5), 42.3 (C-8), 45.8 (C-9), 73.4 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物5为角蒿原碱。

化合物6: 无色油状物, Molish 反应为阳性。ESI-MS 给出分子离子峰为 m/z 307 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 283 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 推出相对分子质量为 284, 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱, 推出分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$, 不饱和度为 5。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) 和 DEPT 谱给出 1 个季碳信号 δ 140.1 (C-1), 10 个次甲基碳信号 δ 130.0 $\times$ 2 (C-2, 6), 129.3 $\times$ 2 (C-3, 5), 127.2 (C-4), 104.4 (C-1'), 79.1 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.7 (C-4') 和 3 个亚甲基碳信号 δ : 71.1 (C-8), 62.8 (C-6'), 37.2 (C-7)。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) 谱低场区给出 5 个芳香质子信号, δ 4.29 (1H, d, $J=6.0$ Hz) 为葡萄糖端基质子信号。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物6为苯乙醇葡萄糖苷。

化合物7: 淡黄色油状物, Molish 反应为阳性。ESI-MS 给出分子离子峰为 m/z 675 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 651 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 推出相对分子质量为 652。结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱推出分子式为 $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{O}_{15}$, 不饱和度为 12。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) 谱中有 1 对相互耦合的烯质子信号 δ 7.61 (1H, d, $J=15.9$ Hz) 和 6.38 (1H, d, $J=15.9$ Hz), 2 组 ABX 耦合芳质子信号 δ 7.14 (1H, d, $J=1.8$ Hz), 7.00 (1H, dd, $J=8.1, 1.8$ Hz), 6.78 (1H, d, $J=8.1$ Hz); 6.68 (1H, d, $J=2.1$ Hz), 6.65 (1H, d, $J=8.4$ Hz), 6.61 (1H, dd, $J=8.4, 2.1$ Hz), 5.17 (1H, d, $J=1.2$ Hz), 4.32 (1H, d, $J=8.1$ Hz) 分别为鼠李糖和葡萄糖的端基质子信号, δ 3.85 (s), 3.73 (s) 为 2 个甲氧基质子信号, δ 2.79 (t, $J=7.5$ Hz) 为 1 个亚甲基质子信号, δ 1.24 (3H, d, $J=7.5$ Hz) 为鼠李糖甲基氢信号。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) 谱给出 31 个碳信号, 包括 1 个 $\text{C}_6\text{-C}_2$ 片段碳信号 δ 131.5 (C-1), 116.7 (C-2), 146.8 (C-3), 146.5 (C-4), 112.8 (C-5), 119.8 (C-6), 35.4 (C-7), 70.5 (C-8); 1 个 $\text{C}_6\text{-C}_3$ 片段碳信号 δ 127.1 (C-1'), 115.2 (C-2'), 146.8 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.5 (C-5'), 123.2 (C-6'), 148.0 (C-7'), 114.7 (C-8'), 170.6 (C-9'); 1 组葡萄糖基碳信号 δ 104.9, 76.2, 84.5, 71.0, 75.9, 65.2; 1 组鼠李糖基碳信号 δ 103.2, 72.8, 72.8, 74.5, 70.5, 18.4 和 2 个 $-\text{OCH}_3$ 碳信号 δ 56.9。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物7为地黄苷。

化合物8: 黄色无定形粉末, Molish 反应为阳性。ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 647 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 623 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 推出相对分子质量为 624, 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱, 推出分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_{15}$, 不饱和度为 12。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) 谱给出 2 个烯烃质子信号 δ 7.58 (1H, d, $J=15.6$ Hz) 和 6.31 (1H, d, $J=15.9$ Hz); 6 个芳香质子信号 δ 6.54~7.06 (6H, m), δ 5.21 (1H, s) 和 4.35 (1H, d, $J=7.5$ Hz) 分别为鼠李糖和葡萄糖的端基质子信号; 鼠李糖基的甲基质子信号 δ 1.26 (3H, d, $J=6.0$ Hz)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) 谱给出 29 个碳信号, 包括 1 个 $\text{C}_6\text{-C}_2$ 片段碳信号 δ 131.5 (C-1), 116.7 (C-2), 146.8 (C-3), 146.5 (C-4), 112.8 (C-5), 119.8 (C-6), 35.4 (C-7), 70.5 (C-8); 1 个 $\text{C}_6\text{-C}_3$ 片段碳信号 δ 127.1 (C-1'), 115.2 (C-2'), 146.8 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.5 (C-5'), 123.2 (C-6'), 148.0 (C-7'), 114.7 (C-8'), 168.3 (C-9'); 1 组葡萄糖基碳信号 δ 104.2, 76.2, 81.6, 70.6, 76.0, 62.3; 1 组鼠李糖基碳信号 δ 103.0, 72.3, 72.3, 73.8, 70.4, 18.4。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物8为类叶升麻苷。

化合物9: 无色油状物, 溶于甲醇, Molish 反应阳性。ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 499 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 475 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 推出相对分子质量为 476, 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱, 推出分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$, 不饱和度为 6。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) 谱低场显示有 3 个芳香质子信号 δ 6.82 (1H, d, $J=9.0$ Hz), 6.73 (1H, d, $J=3.0$ Hz), 6.68 (1H, dd, $J=9.0, 3.0$ Hz); δ 5.16 (1H, d, $J=1.8$ Hz), 4.30 (1H, d, $J=9.0$ Hz) 为 2 个糖端基质子信号, δ 1.25 (d, $J=6.0$ Hz) 为鼠李糖甲基质子信号; ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) 和 DEPT 谱显示有 1 个 $\text{C}_6\text{-C}_2$ 片段碳信号 δ 131.5 (C-1), 117.1 (C-2), 144.7 (C-3), 146.1 (C-4), 116.3 (C-5), 121.3 (C-6), 36.6 (C-7), 72.1 (C-8); 1 组葡萄糖基碳信号 δ 102.8, 79.6, 75.0, 70.5, 75.1, 61.2; 1 组鼠李糖基碳信号 δ 101.7, 71.0, 70.8, 72.1, 69.2, 18.6 和 1 个甲氧基碳信号 δ 55.0。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物9为去酰基异角胡麻苷。

化合物10: 无色油状物, Molish 反应呈阳性。ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 485 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 461 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 推出相对分子质量为 462, 结合 ^1H - 和 ^{13}C -NMR 谱, 推出分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$, 不饱和度为 6。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) 谱低场区 δ 6.50~6.75 有 3 个芳质子信号, δ 5.15 (1H, d, $J=1.5$

H_z) 和 δ 4.29 (1H, d, J = 6.0 Hz) 为 2 个糖端基质子信号, δ 1.24 (d, J = 6.0 Hz) 为鼠李糖甲基质子信号; ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) 和 DEPT 谱显示有 1 个 C₆-C₂ 片段碳信号 δ 134.4 (C-1), 119.1 (C-2), 146.8 (C-3), 150.6 (C-4), 119.6 (C-5), 124.1 (C-6), 37.3 (C-7), 73.2 (C-8); 1 组葡萄糖基碳信号 δ 104.8, 76.6, 85.1, 70.9, 78.8, 63.6; 1 组鼠李糖基碳信号 δ 103.9, 73.1, 73.8, 74.9, 70.9, 19.3。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为去咖啡酰基类叶升麻苷。

化合物 **11**: 无色油状物, Molish 反应阳性。ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 501 [M+Na]⁺, 477 [M-H]⁻, 推出相对分子质量为 478, 结合 ¹H-和 ¹³C-NMR 谱, 推出分子式为 C₂₃H₂₆O₁₁, 不饱和度为 11。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) 谱低场区 δ 7.55 (1H, d, J = 18.0 Hz) 和 6.28 (1H, d, J = 18.0 Hz) 为 2 个取代反式烯质子信号, δ 6.50~7.10 有 6 个苯环质子信号, δ 4.32 (1H, d, J = 9.0 Hz) 为葡萄糖端基质子信号; ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) 和 DEPT 谱显示有 1 个 C₆-C₂ 片段碳信号 δ 132.0 (C-1), 116.8 (C-2), 146.2 (C-3), 145.1 (C-4), 119.1 (C-5), 121.8 (C-6), 37.1 (C-7), 72.7 (C-8); 1 个 C₆-C₃ 片段碳信号 δ 128.7 (C-1'), 116.3 (C-2'), 146.6 (C-3'), 148.8 (C-4'), 117.6 (C-5'), 125.6 (C-6'), 145.8 (C-7'), 116.8 (C-8'), 167.9 (C-9') 以及 1 组葡萄糖基碳信号 δ 104.9, 75.6, 78.5, 72.4, 75.8, 65.1。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为 carceorioside B。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, Molish 反应呈阳性。ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 323 [M+Na]⁺, 299 [M-H]⁻, 推出相对分子质量为 300, 结合 ¹H-和 ¹³C-NMR 谱, 推出分子式为 C₁₄H₂₀O₇, 不饱和度为 5。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) 谱低场区 δ 7.05 (2H, d, J = 9.0 Hz) 和 6.69 (2H, d, J = 9.0 Hz) 为芳环对位取代信号, δ 4.29 (1H, d, J = 6.0 Hz) 为糖的端基质子信号; ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) 和 DEPT 谱显示有 1 个 C₆-C₂ 片段碳信号 δ 130.7 (C-1), 130.9 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5), 156.7 (C-4), 36.3 (C-7), 71.6 (C-8) 以及 1 组葡萄糖基碳信号 δ 104.3, 75.1, 78.1, 72.1, 77.9, 62.7。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **12** 为红景天苷。

化合物 **13**: 无色油状物, Molish 反应阳性。ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 513 [M+Na]⁺, 489 [M-H]⁻, 推出相对分子质量为 490, 结合 ¹H-和 ¹³C-NMR 谱, 推出分子式为 C₂₂H₃₄O₁₂, 不饱和

度为 6。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) 谱低场区有 1 组 ABX 耦合芳质子信号 δ 6.85 (1H, d, J = 8.2 Hz), 6.89 (1H, d, J = 1.9 Hz), 6.78 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz), δ 5.14 (1H, d, J = 1.5 Hz) 和 4.30 (1H, d, J = 7.8 Hz) 为 2 个糖端基质子信号, δ 1.23 (3H, d, J = 6.0 Hz) 为鼠李糖甲基质子信号, δ 3.77 (3H, s), 3.80 (3H, s) 为甲氧基质子信号; ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) 和 DEPT 谱显示有 1 个 1,2,4-三取代苯环碳信号 δ 133.1 (C-1), 113.2 (C-2), 150.2 (C-3), 148.9 (C-4), 114.2 (C-5), 122.2 (C-6), 2 个糖碳信号 δ 104.1 (C-1'), 75.4 (C-2'), 84.5 (C-3'), 70.2 (C-4'), 77.7 (C-5'), 62.6 (C-6'), 102.7 (C-1''), 71.7 (C-2''), 72.2 (C-3''), 73.9 (C-4''), 70.0 (C-5''), 17.7 (C-6''), 2 个亚甲基碳信号 δ 36.6 (C-7), 71.7 (C-8) 和 2 个甲氧基碳 δ 56.5 信号, 与文献报道的去酰基类叶升麻苷的数据基本一致^[11], 只是多了 2 个甲氧基碳信号, 综合以上数据, 鉴定化合物 **13** 为去酰基类叶升麻苷二甲醚。

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] 吴少雄, 郭亚东, 郭祀远, 等. 大花红景天乙醇提取物的化学成分研究 [J]. 现代食品科技, 2008, 24(4): 322-323.
- [3] Chi Y M, Hashimoto F, Yan W M, *et al.* Five novel macrocyclic spermine alkaloids from *Incarvillea sinensis* [J]. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38(15): 2713-2716.
- [4] Chi Y M, Hashimoto F, Yan W M, *et al.* Four novel monoterpene alkaloid derivatives from *Incarvillea sinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(4): 763-769.
- [5] Lins A P, Felicio J D. Monoterpene alkaloids from *Tecoma stans* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(3): 876-878.
- [6] Chi Y M, Yan W M, Chen D C, *et al.* A monoterpene alkaloid from *Incarvillea sinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 2930-2932.
- [7] Kurashima K, Fujii M, Ida Y, *et al.* Simple synthesis of β -D-glycopyranosides using β -glycosidase from almonds [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(2): 270-275.
- [8] 刘彦飞, 梁东, 罗桓, 等. 地黄的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(1): 16-22.
- [9] Kanchanapoom T, Kasai R, Yamasaki K. Phenolic glycosides from *Barnettia kerrii* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(5): 565-570.
- [10] Ihsan C, Mohamed F L, Erich R, *et al.* Isomartynoside, a phenylpropanoid glycoside from *Galeopsis pubescens* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(10): 2313-2315.
- [11] Karasawa H, Kobayashi H, Takizawa N, *et al.* Studies on the constituents of *Cistanche herba*. Isolation and structures of cistanosides H and I [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1986, 106(3): 562-566.
- [12] Shimomura H, Sashida Y, Adachi T. Phenolic glucosides from *Prunus grayana* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26 (1): 249-251.