

列当中 1 个新的苯乙醇苷化合物

王李俊¹, 杨 琴¹, 王 飞², 朱 盼¹

1. 江西中医药高等专科学校, 江西 抚州 344000

2. 南昌大学抚州医学院, 江西 抚州 344000

摘要: 目的 研究列当 *Orobanchae coerulea* 全草的化学成分。方法 采用大孔树脂、硅胶和反相 ODS 柱色谱进行分离和纯化, 通过 HR-ESI-MS、NMR、2D-NMR 等波谱数据确定化合物的结构。结果 从列当全草 50%乙醇提取物中提取分离得到 1 个新苯乙醇苷, 鉴定为 2-(3-甲氧基-4-羟基)-苯基-乙醇-1-O- α -L-[(1 $\rightarrow$ 3)-4-O-乙酰基-鼠李糖基-4-O-阿魏酰基]-O- β -D-葡萄糖苷。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为列当苷 A。

关键词: 列当; 列当属; 苯乙醇苷; 列当苷 A; 结构鉴定

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)08-1269-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.08.003

A new phenethyl alcohol glycoside from *Orobanchae coerulea*WANG Li-jun¹, YANG Qin¹, WANG Fei², ZHU Pan¹

1. Jiangxi College of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 344000, China

2. Fuzhou Medical College of Nanchang University, Fuzhou 344000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the whole plant of *Orobanchae coerulea*. **Methods** The constituents were isolated and purified by using various column chromatographic techniques including D₁₀₁, silica gel, and ODS, and the structures were identified by spectroscopic analyses including HR-ESI-MS, NMR, and 2D-NMR. **Results** A new phenethyl alcohol glycoside was isolated from 50% ethanol extract in the whole plant of *O. coerulea*, and its structure was identified as 2-(3-methoxy-4-hydroxy)-phenyl-ethanol-1-O- α -L-[(1 $\rightarrow$ 3)-4-O-acetyl-rhamnopyranosyl-4-O-feruloyl]-O- β -D-glucopyranoside.

Conclusion Compound 1 is a new compound named as orobancheoside A.

Key words: *Orobanchae coerulea* Steph.; *Orobanchae* L.; phenethyl alcohol glycoside; orobancheoside A; structure identification

列当 *Orobanchae coerulea* Steph. 为列当科 (Orobanchaceae) 列当属 *Orobanchae* L. 寄生草本植物, 别名紫花列当、兔子拐棍、独根草, 在我国内蒙古自治区各地分布, 东北、华北、西北等地也有分布。列当全草药用, 有补肾助阳、强筋骨、润肠的功效, 主治阳痿、腰腿冷痛、神经官能症及小儿腹泻等症。列当应用历史悠久, 也是传统中药肉苁蓉的代用品之一^[1-2]。根据国内外有关列当的化学成分研究报道得知, 苯乙醇苷类化合物是其特征性代表成分^[3-7]。本实验对列当 50%乙醇提取物进行研究, 从中分离得到 1 个化合物, 鉴定为 1 个新的苯乙醇苷化合物, 命名为列当苷 A (orobancheoside A)。结构见图 1。

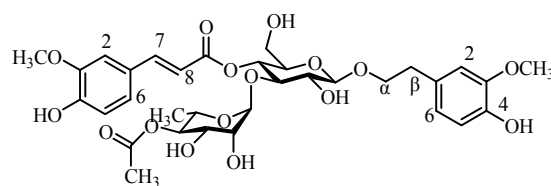


图 1 化合物 1 的结构

Fig. 1 Structure of compound 1

1 仪器与材料

Waters 2996 HPLC 色谱仪带 PDA 二极管阵列检测器 (Waters 公司), Nicolet 6700 傅里叶红外变换光谱仪 (Thermo Fisher 公司), DRX500 核磁共振仪 (Bruker 公司), 双压线性离子阱串联高分辨质谱 orbitrap Velos Pro (Thermo Fisher 公司), 40~60

收稿日期: 2016-01-30

作者简介: 王李俊 (1981—), 男, 江西东乡人, 硕士, 讲师, 主管中药师, 主要从事药用植物分子生物学研究。

Tel: (0794)8228608 E-mail: www736@163.com

μm C₁₈ 反相硅胶为 Merck 公司产品, D101 大孔树脂为天津浩聚树脂科技有限公司产品, 硅胶 (60~100 目) 为青岛海洋化工厂产品, 氯仿、甲醇均为 AR 级试剂 (北京化工厂), 水为自制蒸馏水。

列当药材于 2009 年 9 月采自内蒙古锡林郭勒盟西乌珠穆沁旗, 由南京中医药大学王春根教授鉴定为列当 *Orobanchae coerulescens* Steph. 的全草。

2 提取与分离

列当干燥全草 10 kg, 粉碎, 加 50% 乙醇 50 L, 加热回流提取 3 次, 每次 1.5 h, 合并提取液, 浓缩至约 10 L。过 D101 大孔树脂柱, 依次以水及 30%、60% 乙醇洗脱, 收集 60% 乙醇洗脱部分, 回收溶剂。将浸膏加 100 g 硅胶 (100~200 目) 拌样, 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (50:1、20:1、10:1、5:1) 梯度洗脱, 分别收集各洗脱馏份, 以 TLC 检测合并得 8 组馏份 Fr. A1~A8, 回收溶剂。取馏份 Fr. A6 (0.6 g) 以少量 40% 甲醇溶解, 经 C₁₈ 反相硅胶柱分离, 40% 甲醇洗脱, 以 TLC 检测得到馏份 Fr. B1~B6, 在 Fr. B3 得化合物 1 (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色无定形粉末, Molish 反应显蓝色, 说明结构中含糖。红外光谱中 1 699 cm^{-1} 处吸收显示含共轭羰基结构, 而 1 634 cm^{-1} 处吸收显示含烯烃结构; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 326; HR-ESI-MS m/z : 717.235 8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 717.237 1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$)。确定相对分子质量为 694, 分子式为 C₃₃H₄₂O₁₆, 不饱和度为 13。

¹H-NMR (表 1) 中 δ 6.68 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz), 6.73 (1H, d, $J=2.0$ Hz), 6.81 (1H, d, $J=8.0$ Hz) 和 δ 6.83 (1H, d, $J=8.0$ Hz), 7.10 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz), 7.21 (1H, d, $J=2.0$ Hz) 两组各 3 个芳香氢信号及其偶合常数表明化合物 1 含有 2 个独立的苯环, 且 2 个苯环的取代类型也都是典型的 1,3,4 位取代; 根据 δ 6.38 (1H, d, $J=16.0$ Hz), 7.66 (1H, d, $J=16.0$ Hz) 2 个峰的偶合常数 $J=16.0$ Hz, 可判断结构中存在反式双键。

根据 ¹³C-NMR (表 1) 及 DEPT 谱中 δ 168.5, 173.0 信号可判断存在 2 个酯羰基结构; 根据 ¹H-NMR 中 δ 1.00 (3H, d, $J=6.0$ Hz), 5.38 (1H, brs) 和 ¹³C-NMR 中 δ 18.6, 102.3 可确定存在 α -L-鼠李糖结构, 而 ¹H-NMR 中 δ 4.38 (1H, d, $J=8.0$ Hz) 是典型的 β -D-葡萄糖端基氢信号, 配合 ¹³C-NMR 中 δ 104.7, 62.8 信号可以推测 β -D-葡萄糖的存在; 根据

表 1 化合物 1 的 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) 和 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 数据

Table 1 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) and ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) data of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C}
Aglycone		
1		133.4 (C)
2	6.73 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	117.5 (CH)
3		148.1 (C)
4		148.1 (C)
5	6.81 (1H, d, $J=8.0$ Hz)	113.4 (CH)
6	6.68 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz)	121.6 (CH)
α	4.06 (1H, m), 3.72 (1H, m)	72.6 (CH ₂)
β	2.82 (2H, t, $J=8.0$ Hz)	37.1 (CH ₂)
OCH ₃	3.81 (3H, s)	57.1 (CH ₃)
Ester		
1		128.1 (C)
2	7.21 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	112.6 (CH)
3		150.0 (C)
4		151.6 (C)
5	6.83 (1H, d, $J=8.0$ Hz)	117.2 (CH)
6	7.10 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz)	124.6 (CH)
7	7.66 (1H, d, $J=16.0$ Hz)	148.4 (CH)
8	6.38 (1H, d, $J=16.0$ Hz)	115.4 (CH)
CO		168.5 (C)
OCH ₃	3.87 (3H, s)	57.1 (CH ₃)
Glc		
1	4.38 (1H, d, $J=8.0$ Hz)	104.7 (CH)
2	3.43 (1H, t, $J=8.0$ Hz)	77.0 (CH)
3	3.84 (1H, m)	79.9 (CH)
4	4.97 (1H, t, $J=10.0$ Hz)	70.9 (CH)
5	3.54 (1H, m)	76.5 (CH)
6	3.62 (1H, m), 3.52 (1H, m)	62.8 (CH ₂)
Rha		
1	5.38 (1H, brs)	102.3 (CH)
2	3.90 (1H, m)	72.8 (CH)
3	3.67 (1H, dd, $J=10.0, 3.0$ Hz)	70.6 (CH)
4	4.81 (1H, t, $J=10.0$ Hz)	75.9 (CH)
5	3.74 (1H, m)	68.4 (CH)
6	1.00 (3H, d, $J=6.0$ Hz)	18.6 (CH ₃)
CO		173.0 (C)
CH ₃	1.67 (3H, s)	21.2 (CH ₃)

DEPT 谱可判断 ^{13}C -NMR 谱中剩余的 δ 21.2, 37.1, 72.6 分别为 1 个甲基碳信号和 2 个亚甲基碳信号; 根据 HMBC 谱(图 2)中羰基碳信号 δ 168.5 与 δ 6.38 (1H, d, $J = 16.0$ Hz), 7.66 (1H, d, $J = 16.0$ Hz) 信号均相关可判断羰基与双键相连, δ 7.66 信号与叔碳信号 δ 124.6 相关、 δ 6.38 信号与季碳信号 δ 128.1 相关可证明苯环与双键相连, 对照阿魏酸 ^{13}C -NMR 数据^[8], 可推断该片段应为阿魏酰基; 计算以上各结构部分的不饱和度之和与计算值 13 相符。

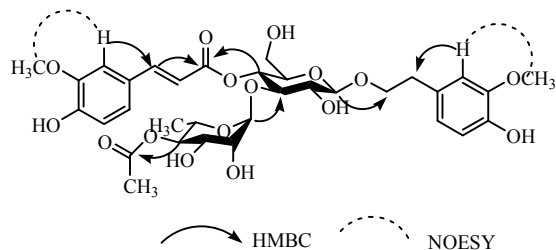


图 2 化合物 1 主要的 HMBC 和 NOESY 相关图

Fig. 2 Key HMBC and NOESY correlations of compound 1

HMBC 谱中氢信号 δ 1.67 (3H, s) 与碳信号 δ 173.0 相关表明二者相连, 是乙酰基结构。化合物 1 的羰基碳信号 δ 168.5 与葡萄糖 C-4 上氢信号 δ 4.97 (1H, t, $J = 10.0$ Hz) 相关, 说明阿魏酰基与葡萄糖 C-4 相连; 化合物 1 的另一个羰基碳信号 δ 173.0 与鼠李糖 C-4 上的氢信号 δ 4.81 (1H, t, $J = 10.0$ Hz) 相关, 说明乙酰基与鼠李糖 C-4 相连。鼠李糖端基氢 δ 5.38 (1H, brs) 与葡萄糖 3 位碳信号 δ 79.9 相关, 说明鼠李糖通过 1 位与葡萄糖 3 位相连接。 δ 6.73 (1H, d, $J = 2.0$ Hz) 信号与 δ 37.1 相关。从而连接起整个苯乙醇苷的各个片段。经文献检索, 化合物 1 与广防风苷 A^[9]的各个组成片段类似, 区别主要在于化合物 1 的阿魏酰基连接在葡萄糖的 4 位, 而广防风苷 A 的阿魏酰基是连接在葡萄糖的 6 位。还有就是化合物 1 的鼠李糖的 4 位被乙酰基取代。

另 ^1H -NMR 谱中的 3.81 (3H, s), 3.87 (3H, s) 信号与 ^{13}C -NMR 谱中的 δ 57.1, 57.1 信号都说明尚有 2 个 $-\text{OCH}_3$ 信号, 根据 NOESY 谱中 δ 3.81 (3H, s) 与 6.73 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)、 δ 3.87 (3H, s) 与 7.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz) 的相关信号以及 2 个苯环的取代类型, 可以确定 2 个 $-\text{OCH}_3$ 分别与 2 个苯环的 3 位相连。

综上所述, 鉴定化合物 1 的结构为 2-(3-甲氧基-4-羟基)-苯基-乙醇-1- O - α -L-[(1 $\rightarrow$ 3)-4- O -乙酰基-鼠李糖基-4- O -阿魏酰基]- O - β -D-葡萄糖苷, 结构式见图 1。经检索, 该化合物为新化合物, 将其命名为列当苷 A。

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] 马毓泉. 内蒙古植物志 (第 4 卷) [M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1993.
- [3] 赵 军, 闫 明, 黄 毅, 等. 紫花列当化学成分的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(10): 1255-1257.
- [4] 邵红霞, 杨九艳, 鞠爱华, 等. 蒙药列当的化学成分研究 [J]. 中华中医药杂志, 2011, 26(1): 129-131.
- [5] Murayama T, Yanagisawa Y, Kasahara A, et al. A novel phenylethanoid isocrenatoside isolated from the whole plant of *Orobanchae caerulea* [J]. *Nat Med*, 1998, 52(5): 455-457.
- [6] Lin L C, Chiou W F, Chou C J. Phenylpropanoid glycosides from *Orobanchae caerulea* [J]. *Planta Med*, 2004, 70(1): 50-52.
- [7] 赵 军, 闫 明, 黄 毅, 等. 紫花列当水溶性成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(4): 619-622.
- [8] Yang J H, Du N S, Rena K. Phenylethanoid glycosides from cultivated *Cistanche salsa* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2005, 14(4): 242-245.
- [9] 王玉兰, 栾 欣. 广防风中的苯乙醇苷类化合物 [J]. 中草药, 2004, 35(12): 1325-1327.