

广防风中苯乙醇类化学成分研究

陈 一, 叶彩云, 赵 勇

温州医科大学附属乐清医院 (乐清市人民医院), 浙江 乐清 325600

摘 要: 目的 研究广防风 *Anisomeles indica* 全草的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 和 ODS 柱色谱进行分离和纯化, 通过理化性质和波谱数据确定化合物的结构。结果 从广防风全草的乙醇提取物中提取分离得到 10 个化合物, 其中 7 个为苯乙醇类化合物: 广防风苷 A (1)、圆齿列当苷 (2)、毛蕊花糖苷 (3)、肉苁蓉苷 D (4)、3'-O-methyl isocrenatoside (5)、isocrenatoside (6)、山橘脂酸 (7); 3 个为酚酸类化合物: 香草酸 (8)、咖啡酸 (9)、阿魏酸 (10)。结论 化合物 4~7 为首次从广防风属植物中分离得到。

关键词: 广防风; 苯乙醇类化合物; 肉苁蓉苷 D; 3'-O-methyl isocrenatoside; isocrenatoside; 山橘脂酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)19-3941-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.19.007

Phenylethanoids from *Anisomeles indica*

CHEN Yi, YE Cai-yun, ZHAO Yong

Yueqing Hospital Affiliated to Wenzhou Medical University (Yueqing People's Hospital), Yueqing 325600, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the whole plant of *Anisomeles indica*. **Methods** The constituents were isolated and purified by various column chromatographic techniques including silica gel, Sephadex LH-20, and ODS. The structures were identified by spectroscopic analyses and physicochemical properties. **Results** Ten compounds were isolated from the ethanol extract of the whole plant of *Anisomeles indica*, in which seven phenylethanoids were identified as epimeredinoside A (1), crenatoside (2), verbascoside (3), cistanoside D (4), 3'-O-methyl isocrenatoside (5), isocrenatoside (6), and glycosmistic acid (7). Three phenolic acids were vanillic acid (8), caffeic acid (9), and ferulic acid (10). **Conclusion** Compounds 4—7 are isolated from the title plant and *Anisomeles* genus for the first time.

Key words: *Anisomeles indica* (L.) Kuntze; phenylethanoids; cistanoside D; 3'-O-methyl isocrenatoside; isocrenatoside; glycosmistic acid

广防风 *Anisomeles indica* (L.) Kuntze 为唇形科广防风属植物, 别名土防风、马衣叶、假紫苏、野紫苏等, 具有祛风解表、理气止痛的功效, 是我国民间常用的中草药。《中药大辞典》记载广防风全草入药, 可以用来治疗感冒发热、风湿骨痛、呕吐腹痛、胃气痛、皮肤湿疹^[1]。广防风属内仅有 7 种植物, 大多数均分布在热带, 但是在我国仅有广防风 1 种, 主要分布在我国的浙江南部、江西南部、湖南南部、广东、广西、福建、台湾以及西南等地。检索国内外的相关文献, 发现对于广防风的化学成分研究报道较少, 以广防风为原料做成的广防风胶囊在临床上用于治疗女性更年期综合征, 疗效显著^[2]。所以有必要对其化学成分进行系统的研究, 本实验从广防风全草的乙醇提取物中分离鉴定 10 个化

物, 其中 7 个苯乙醇类化合物: 广防风苷 A (epimeredinoside A, 1)、圆齿列当苷 (crenatoside, 2)、毛蕊花糖苷 (3)、肉苁蓉苷 D (cistanoside D, 4)、3'-O-methyl isocrenatoside (5)、isocrenatoside (6)、山橘脂酸 (glycosmistic acid, 7); 3 个酚酸类化合物: 香草酸 (vanillic acid, 8), 咖啡酸 (caffeic acid, 9)、阿魏酸 (ferulic acid, 10)。其中化合物 4~7 为首次从广防风属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance 400 FT-NMR 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); 20~45 μm C₁₈ 反相硅胶为 Merck 公司产品; Sephadex LH-20 凝胶 (安玛西亚生物技术有限公司); 100~200 目柱色谱硅

收稿日期: 2017-06-30

作者简介: 陈 一 (1967—), 男, 本科, 研究方向为中药学。Tel: 13655871668 E-mail: zyzkzxcy@126.com

胶为青岛海洋化工厂产品;石油醚、丙酮、氯仿、正丁醇和甲醇均为AR级试剂(北京化工厂),水为自制蒸馏水。

广防风药材于2011年9月采自贵州兴义,由南京中医药大学王春根教授鉴定为唇形科广防风属植物广防风 *Anisomeles indica* (L.) Kuntze 的干燥全草。标本(AI20110920)保存于温州医科大学附属乐清医院药剂科。

2 提取与分离

取干燥广防风全草8 kg,粉碎后加60 L 95%乙醇加热回流提取3次,回收提取液,浓缩至约1 000 mL,依次以氯仿、水饱和正丁醇萃取,各萃取部位浓缩干后质量分别为100、300和1 000 g。将正丁醇萃取部分硅胶(100~200目)拌样上柱,进行硅胶柱色谱分离,依次以氯仿、氯仿-甲醇(50:1、20:1、10:1、5:1)进行梯度洗脱。分别收集各洗脱流分,回收溶剂。其中氯仿-甲醇(50:1)洗脱部位再经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮(5:1、2:1、1:1)梯度洗脱,分别得到化合物**8**(30 mg)、**9**(20 mg)和**10**(20 mg)。取C₁₈反相硅胶(20~45 μm)200 g,40%甲醇湿法装柱(600 mm×40 mm),将氯仿-甲醇(20:1)洗脱部分以少量40%甲醇溶解,湿法上样,40%甲醇洗脱,以TLC检测,得化合物**7**(30 mg)。

取Sephadex LH-20凝胶400 g,以60%甲醇溶胀,湿法装柱(800 mm×80 mm),将氯仿-甲醇(10:1)洗脱部分以少量60%甲醇溶解,湿法上样,60%甲醇洗脱,以TLC检测,得部位1和化合物**4**(10 mg)和**5**(15 mg)。将部位1过反相硅胶柱色谱,以甲醇-水(3:7)洗脱,得到化合物**1**(21 mg)、**2**(40 mg)、**3**(15 mg)。

取Sephadex LH-20凝胶200 g,以50%甲醇溶胀,湿法装柱(1 000 mm×40 mm),将氯仿-甲醇(5:1)洗脱部分以少量50%甲醇溶解,湿法上样,50%甲醇洗脱,收集,得到化合物**6**(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:类白色无定形粉末,具吸湿性,Molish反应显蓝色,ESI-MS m/z : 675 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 苷元部分: 6.75 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2), 6.65 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.61 (1H, dd, J = 8.2, 2.2 Hz, H-6), 3.95 (2H, m, H-α), 2.80 (2H, t, J = 8.6 Hz, H-β), 3.75 (3H, s, 3-OMe); 酯部分: 7.15 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, J = 8.0 Hz,

H-5'), 7.02 (1H, dd, J = 8.0, 2.2 Hz, H-6'), 7.62 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-β'), 6.39 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-α'), 3.86 (3H, s, OMe); 葡萄糖部分: 4.33 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1), 3.35 (1H, m, H-2), 3.53 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-3), 3.55 (1H, m, H-4), 3.41 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-5), 4.51 (1H, dd, J = 12.4, 2.1 Hz, H-6), 4.38 (1H, dd, J = 12.4, 6.4 Hz, H-6); 鼠李糖部分: 5.18 (1H, s, H-1), 3.75 (1H, brs, H-2), 3.71 (1H, dd, J = 12.0, 2.2 Hz, H-3), 3.41 (1H, t, J = 10.0 Hz, H-4), 4.01 (1H, dd, J = 10.0, 6.2 Hz, H-5), 1.25 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 苷元部分: 132.6 (C-1), 117.0 (C-2), 147.6 (C-3), 147.3 (C-4), 112.8 (C-5), 121.1 (C-6), 72.2 (C-α), 36.6 (C-β), 56.4 (OMe); 酯部分: 127.6 (C-1'), 111.6 (C-2'), 149.4 (C-3'), 150.6 (C-4'), 116.5 (C-5'), 124.2 (C-6'), 147.1 (C-β'), 115.3 (C-α'), 169.3 (CO), 56.5 (OMe); 葡萄糖部分: 104.1 (C-1), 75.9 (C-2), 84.1 (C-3), 70.6 (C-4), 75.4 (C-5), 64.7 (C-6); 鼠李糖部分: 102.7 (C-1), 72.3 (C-2), 72.3 (C-3), 74.0 (C-4), 70.1 (C-5), 17.9 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[2],故鉴定化合物**1**为广防风苷A。

化合物**2**:淡黄色无定形粉末,具吸湿性,Molish反应显蓝色,ESI-MS m/z : 621 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 苷元部分: 6.73 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2), 6.70 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.60 (1H, dd, J = 8.0, 2.2 Hz, H-6), 3.48 (1H, m, H-α), 3.94 (1H, t, J = 10.0 Hz, H-α), 4.56 (1H, t, J = 10.0 Hz, H-β); 酯部分: 7.02 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 6.76 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.96 (1H, dd, J = 8.4, 2.2 Hz, H-6'), 7.46 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-β'), 6.18 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-α'); 葡萄糖部分: 4.52 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1), 3.38 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-2), 4.04 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-3), 4.88 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-4), 3.41 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-5), 3.39 (1H, m, H-6), 3.43 (1H, m, H-6); 鼠李糖部分: 4.97 (1H, s, H-1), 3.41 (1H, brs, H-2), 3.24 (1H, t, J = 10.0 Hz, H-3), 3.09 (1H, t, J = 10.0 Hz, H-4), 3.53 (1H, m, H-5), 1.01 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 苷元部分: 128.1 (C-1), 113.5 (C-2), 145.4 (C-3), 145.1 (C-4), 115.3 (C-5), 117.1 (C-6), 70.8 (C-α), 76.1 (C-β); 酯部分: 125.4 (C-1'), 114.6 (C-2'), 148.3 (C-3'), 145.4 (C-4'), 115.6 (C-5'), 121.5 (C-6'), 145.9 (C-β'), 113.3 (C-α'), 165.4 (CO); 葡萄糖部分: 97.1 (C-1), 72.2

(C-2), 74.2 (C-3), 68.7 (C-4), 76.1 (C-5), 60.3 (C-6); 鼠李糖部分: 100.3 (C-1), 68.8 (C-2), 70.2 (C-3), 71.3 (C-4), 70.3 (C-5), 17.9 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[2], 故鉴定化合物 **2** 为圆齿列当苷。

化合物 **3**: 淡黄色无定形粉末, 具吸湿性, Molish 反应显蓝色, ESI-MS m/z : 623 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 苷元部分: 6.62 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2), 6.63 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.47 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz, H-6), 3.47 (1H, m, H- α), 3.69 (1H, m, H- α), 2.68 (2H, m, H- β); 酯部分: 7.02 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.96 (1H, dd, $J = 8.0, 2.1$ Hz, H-6'), 7.45 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- β'), 6.19 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- α'); 葡萄糖部分: 4.34 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1), 3.20 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-2), 3.86 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3), 4.69 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4), 3.27 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-5), 3.52 (1H, m, H-6), 3.60 (1H, m, H-6); 鼠李糖部分: 5.02 (1H, s, H-1), 3.36 (1H, brs, H-2), 3.26 (1H, dd, $J = 9.0, 3.2$ Hz, H-3), 3.09 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, H-4), 3.58 (1H, m, H-5), 0.97 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 苷元部分: 129.2 (C-1), 114.7 (C-2), 145.5 (C-3), 143.4 (C-4), 115.3 (C-5), 119.4 (C-6), 70.1 (C- α), 35.1 (C- β); 酯部分: 125.5 (C-1'), 115.6 (C-2'), 145.4 (C-3'), 148.3 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.4 (C-6'), 145.5 (C- β'), 113.6 (C- α'), 165.9 (CO); 葡萄糖部分: 102.1 (C-1), 74.7 (C-2), 79.1 (C-3), 69.1 (C-4), 74.4 (C-5), 60.6 (C-6); 鼠李糖部分: 101.2 (C-1), 70.5 (C-2), 70.4 (C-3), 71.5 (C-4), 68.7 (C-5), 18.1 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[2], 故鉴定化合物 **3** 为毛蕊花糖苷。

化合物 **4**: 淡黄色无定形粉末, 具吸湿性, Molish 反应显蓝色, ESI-MS m/z : 651 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 苷元部分: 6.72 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.82 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.68 (1H, dd, $J = 8.0, 2.1$ Hz, H-6), 4.07 (1H, m, H- α), 3.71 (1H, m, H- α), 2.82 (2H, m, H- β), 3.88 (3H, s, OMe); 酯部分: 7.21 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.08 (1H, dd, $J = 8.0, 2.2$ Hz, H-6'), 7.64 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- β'), 6.37 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- α'), 3.80 (3H, s, OMe); 葡萄糖部分: 4.37 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1), 3.40 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-2), 3.82 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3), 4.92 (1H, t, $J = 10.2$ Hz, H-4), 3.54 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-5), 3.52 (1H, m, H-6), 3.60 (1H,

m, H-6); 鼠李糖部分: 5.21 (1H, s, H-1), 3.59 (1H, brs, H-2), 3.92 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3), 3.3 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-4), 3.57 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-5), 1.09 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 苷元部分: 133.2 (C-1), 117.6 (C-2), 147.8 (C-3), 148.1 (C-4), 113.3 (C-5), 121.5 (C-6), 72.7 (C- α), 37.0 (C- β), 56.9 (OMe); 酯部分: 128.1 (C-1'), 112.3 (C-2'), 149.8 (C-3'), 151.2 (C-4'), 117.1 (C-5'), 124.6 (C-6'), 148.4 (C- β'), 115.6 (C- α'), 168.7 (C-CO), 57.0 (OMe); 葡萄糖部分: 104.5 (C-1), 76.7 (C-2), 81.9 (C-3), 71.1 (C-4), 76.6 (C-5), 62.9 (C-6); 鼠李糖部分: 103.5 (C-1), 72.5 (C-2), 72.8 (C-3), 74.3 (C-4), 70.9 (C-5), 18.9 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **4** 为肉苁蓉苷 D。

化合物 **5**: 淡黄色无定形粉末, 具吸湿性, Molish 反应显蓝色, ESI-MS m/z : 635 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 苷元部分: 6.75 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.70 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.61 (1H, dd, $J = 8.0, 2.1$ Hz, H-6), 3.46 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H- α), 3.89 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H- α), 4.52 (1H, dd, $J = 10.0, 2.1$ Hz, H- β); 酯部分: 7.36 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.13 (1H, dd, $J = 8.0, 2.1$ Hz, H-6'), 7.57 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- β'), 6.54 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H- α'), 3.83 (3H, s, OMe); 葡萄糖部分: 4.44 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1), 3.26 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-2), 3.76 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3), 3.39 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-4), 3.70 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 4.44 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-6), 4.23 (1H, m, H-6); 鼠李糖部分: 5.01 (1H, s, H-1), 3.58 (1H, brs, H-2), 3.50 (1H, dd, $J = 9.0, 3.2$ Hz, H-3), 3.17 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, H-4), 3.94 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-5), 1.11 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 苷元部分: 127.6 (C-1), 113.2 (C-2), 144.6 (C-3), 144.7 (C-4), 114.9 (C-5), 116.8 (C-6), 70.5 (C- α), 75.7 (C- β); 酯部分: 125.2 (C-1'), 110.6 (C-2'), 147.6 (C-3'), 149.1 (C-4'), 115.1 (C-5'), 123.1 (C-6'), 145.0 (C- β'), 113.6 (C- α'), 166.7 (CO), 55.3 (OMe); 葡萄糖部分: 96.9 (C-1), 75.0 (C-2), 80.2 (C-3), 68.2 (C-4), 75.3 (C-5), 62.8 (C-6); 鼠李糖部分: 99.4 (C-1), 70.0 (C-2), 70.1 (C-3), 71.6 (C-4), 67.7 (C-5), 17.5 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **5** 为 3'-O-methyl isocrenatoside。

化合物 **6**: 淡黄色无定形粉末, 具吸湿性, Molish

反应显蓝色, ESI-MS m/z : 621 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 苷元部分: 6.75 (1H, brs, H-2), 6.69 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.61 (1H, dd, J = 8.2 Hz, H-6), 3.45 (1H, d, J = 11.0 Hz, H- α), 3.88 (1H, d, J = 9.0 Hz, H- α), 4.51 (1H, dd, J = 10.0, 2.1 Hz, H- β); 酯部分: 7.07 (1H, brs, H-2'), 6.77 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 7.04 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 7.49 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- β), 6.31 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- α); 葡萄糖部分: 4.45 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1), 3.26 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-2), 3.74 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-3), 3.38 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-4), 3.70 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-5), 4.44 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 4.21 (1H, m, H-6); 鼠李糖部分: 5.00 (1H, s, H-1), 3.58 (1H, brs, H-2), 3.51 (1H, dd, J = 9.0, 3.2 Hz, H-3), 3.17 (1H, t, J = 10.0 Hz, H-4), 3.93 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-5), 1.10 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 苷元部分: 128.2 (C-1), 113.6 (C-2), 145.2 (C-3), 145.1 (C-4), 115.3 (C-5), 117.1 (C-6), 70.8 (C- α), 76.2 (C- β); 酯部分: 125.3 (C-1'), 115.0 (C-2'), 145.6 (C-3'), 148.6 (C-4'), 115.7 (C-5'), 121.4 (C-6'), 145.6 (C- β'), 113.6 (C- α'), 166.5 (CO); 葡萄糖部分: 97.0 (C-1), 75.6 (C-2), 80.4 (C-3), 68.4 (C-4), 75.3 (C-5), 63.2 (C-6); 鼠李糖部分: 99.9 (C-1), 70.5 (C-2), 70.3 (C-3), 72.0 (C-4), 68.1 (C-5), 17.9 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **6** 为 isocrenatoside。

化合物 **7**: 类白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 395 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 3.46 (1H, m, H-8'), 3.66 (1H, m, H-9'), 3.72 (1H, m, H-9'), 3.75 (3H, s, 3'-OMe), 3.83 (3H, s, 3-OMe), 5.56 (1H, m, H-7'), 6.41 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 6.76 (2H, s, H-2', 5'), 6.93 (1H, s, H-6'), 7.25 (2H, s, H-2, 6), 7.55 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 127.7 (C-1), 112.1 (C-2), 143.8 (C-3), 149.6 (C-4), 129.8 (C-5), 117.7 (C-6), 144.5 (C-7), 116.2 (C-8), 167.7 (C-9), 131.9 (C-1'), 118.7 (C-2'), 147.5 (C-3'), 146.5 (C-4'), 115.3 (C-5'), 110.3 (C-6'), 87.8 (C-7'), 52.5 (C-8'), 62.6 (C-9'), 55.8 (3-OMe), 55.6

(3'-OMe)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **7** 为山橘脂酸。

化合物 **8**: 无色针晶 (丙酮), EI-MS m/z : 200 $[M]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.49 (1H, s, 1-COOH), 9.84 (1H, s, 4-OH), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 6.83 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 7.43 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-6), 7.42 (1H, s, H-2)。与香草酸对照品共薄层, R_f 值及斑点颜色一致, 故鉴定化合物 **8** 为香草酸。

化合物 **9**: 淡黄色粉末, EI-MS m/z : 180 $[M]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.24 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 6.85 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 7.00 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 7.14 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.52 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7)。与咖啡酸对照品共薄层, R_f 值及斑点颜色一致, 故鉴定化合物 **9** 为咖啡酸。

化合物 **10**: 白色针晶 (甲醇), EI-MS m/z : 194 $[M]^+$, 179 $[M-CH_3]^+$, 161 $[M-CH_3-H_2O]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.31 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- α), 7.16 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- β), 6.79 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.04 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 7.16 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2)。与阿魏酸对照品共薄层, R_f 值及斑点颜色一致, 故鉴定化合物 **10** 为阿魏酸。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [2] 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.
- [3] 李友宾, 李军, 李萍. 臭牡丹苯乙醇苷类化合物的分离鉴定 [J]. 药学报, 2005, 40(8): 722-727.
- [4] Qu Z Y, Zhang Y W, Zheng S W, et al. A new phenylethanoid glycoside from *Orobancha cernua* Loeffling [J]. *Nat Prod Res*, 2016, 30(8): 948-953.
- [5] Tetsuya M, Yuko Y, Akira K, et al. A novel phenylethanoid, isocrenatoside isolated from the whole plant of *Orobancha coerulescens* [J]. *Nat Med*, 1998, 52(5): 455-458.
- [6] 沈小玲, 曾惠芳, 陈珍, 等. 山橘的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2002, 37(1): 14-17.