

## · 化学成分 ·

## 板蓝根中糖苷类化学成分研究

张东东<sup>1</sup>, 李婧伊<sup>1</sup>, 石燕红<sup>2</sup>, 陈凯先<sup>1,3</sup>, 李医明<sup>1\*</sup>, 王 瑞<sup>1\*</sup>

1. 上海中医药大学中药学院, 上海 201203

2. 中医药国际标准研究所, 上海 201203

3. 中国科学院上海药物研究所, 上海 201203

**摘要:** 目的 研究板蓝根 *Radix isatidis* 中的糖苷类化学成分。方法 采用硅胶、反相 ODS C<sub>18</sub>、葡聚糖凝胶等柱色谱法、半制备液相色谱法等色谱技术分离纯化, NMR、MS、IR 等波谱学技术解析结构。结果 从板蓝根中共分离得到了 12 个糖苷类化合物, 分别鉴定为菘蓝苷 C (1)、表原告依春 (2)、原告依春 (3)、*o*-aminobenzoic acid-7-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester (4)、2'-*O*-methyladenosine (5)、2-methoxyphenyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (6)、松柏苷 (7)、丁香苷 (8)、顺式松柏苷 (9)、顺式丁香苷 (10)、corchoionoside C (11) 和麻叶千里光苷 D (12)。结论 化合物 1 为新化合物, 化合物 5~7、9~12 为首次从板蓝根中分离得到。

**关键词:** 板蓝根; 糖苷类化合物; 菘蓝苷 C; 原告依春; 丁香苷; 麻叶千里光苷 D

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)15-3575-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.15.009

Glycosides from roots of *Isatis indigotica*

ZHANG Dong-dong<sup>1</sup>, LI Jing-yi<sup>1</sup>, SHI Yan-hong<sup>2</sup>, CHEN Kai-xian<sup>1,3</sup>, LI Yi-ming<sup>1</sup>, WANG Rui<sup>1</sup>

1. School of Pharmacy, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

2. Institute of TCM International Standardization of Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

3. Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Science, Shanghai 201203, China

**Abstract: Objective** To study the glycosides from the roots of *Isatis indigotica*. **Methods** The chemical components were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, ODS C<sub>18</sub> gel, and semi preparative-HPLC chromatographic techniques while the structures were deduced by NMR, MS and IR spectral data analysis. **Results** A total of 12 glycosides were obtained and elucidated as isatindigoside C (1), epiprogoitrin (2), progoitrin (3), *o*-aminobenzoic acid 7-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester (4), 2'-*O*-methyladenosine (5), 2-methoxyphenyl  $\beta$ -D-glucopyranoside (6), coniferin (7), syringin (8), *cis*-coniferin (9), *cis*-syringin (10), corchoionoside C (11), and cannabicide D (12). **Conclusion** Compound 1 is a new indole alkaloid glycoside which named as isatindigoside C, while compounds 5—7 and 9—12 are isolated from the plant for the first time.

**Key words:** *Isatis indigotica* Fort.; glycosides; isatindigoside C; progoitrin; syringin; cannabicide D

板蓝根为十字花科 (Cruciferae) 菘蓝属 *Isatis* L. 植物菘蓝 *Isatis indigotica* Fort. 的干燥根<sup>[1]</sup>, 主产于长江以北的华北黄河流域, 全国各地均有栽培, 是我国传统中药, 应用历史悠久<sup>[2-5]</sup>。其味苦, 性寒, 具有清热解毒、凉血利咽, 临床上多用于治疗流行

性感冒、流行性腮腺炎、流行性乙型肝炎、单疱病毒性角膜炎、咽炎、扁平疣、红眼病、泪囊炎、水痘、麻疹等<sup>[1-6]</sup>。从 20 世纪 80 年代至今, 国内外学者从板蓝根中共报道了近 200 种化合物, 主要以生物碱、苯丙素、有机酸、萜类和黄酮等为主<sup>[2-4]</sup>, 生物活性

收稿日期: 2019-05-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81573571); 国家自然科学基金资助项目 (81673570); 上海市优秀学术带头人计划项目 (16XD1403500); 上海市“中药药效物质”E-研究院项目; 上海市科技创新行动计划项目 (18401931100)

作者简介: 张东东 (1990—), 男, 在读博士, 主要从事中药活性成分分离鉴定及其药理作用研究。E-mail: zhangnatprod@163.com

\*通信作者 王 瑞, 女, 教授, 博士生导师。Tel: (021)51322181 E-mail: wr@shutcm.edu.cn

李医明, 男, 教授, 博士生导师。Tel: (021)51322191 E-mail: ymlius@163.com

研究结果表明板蓝根提取物或者部分单体化合物具有抗病毒、抗内毒素、抗炎、抗菌、抗肿瘤及免疫调节等作用<sup>[6-9]</sup>。对板蓝根文献进行系统整理发现,目前对其糖苷类化学成分报道较少,研究较为薄弱。因此,本实验对板蓝根 80%乙醇提取物的二氯甲烷萃取部位进行系统分离纯化,从中共分离鉴定了 12 个糖苷类成分(图 1),分别为菘蓝苷 C(isatindigoside C, **1**)、表原告依春(epiprogoitrin, **2**)、原告依春

(progoitrin, **3**)、*o*-aminobenzoic acid-7-*O*- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester (**4**)、2'-*O*-methyladenosine (**5**)、2-methoxyphenyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (**6**)、松柏苷(coniferin, **7**)、丁香苷(syringin, **8**)、顺式松柏苷(*cis*-coniferin, **9**)、顺式丁香苷(*cis*-syringin, **10**)、corchoionoside C (**11**) 和麻叶千里光苷 D(cannabiside D, **12**)。其中,化合物 **1** 为新化合物,化合物 **5**~**7**、**9**~**12** 为首次从板蓝根中分离得到。

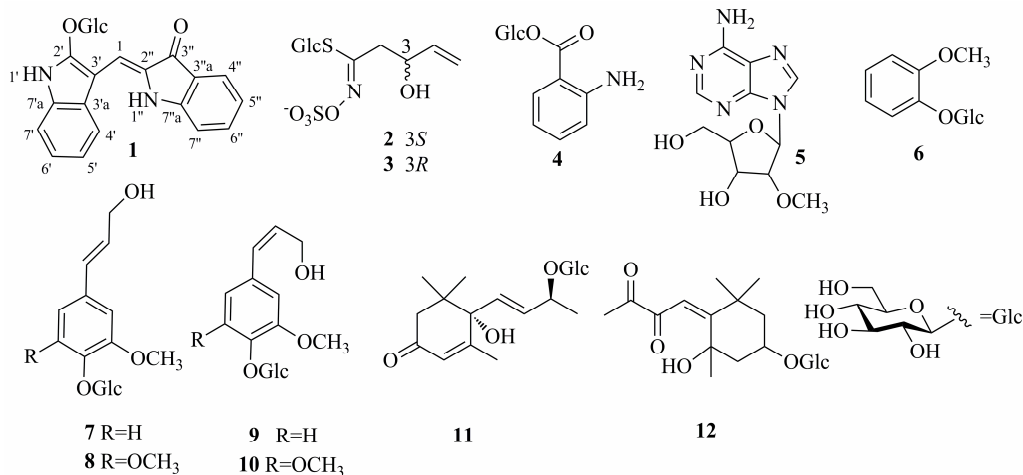


图 1 化合物 1~12 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—12

## 1 仪器与材料

Bruker Avance 600 或 Bruker Avance 400 核磁共振仪(德国 Bruker 公司); BT 125D 型电子分析天平(德国赛多利斯有限公司); RE-2000E 旋转蒸发器(上海东玺制冷仪器设备有限公司); SHB-IIIS 循环水式多用真空泵; 精密鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); BSZ-100 自动部份收集器(上海沪西分析仪器厂有限公司); 1260 Infinity II 半制备液相、1260 Infinity 分析液相(美国安捷伦科技有限公司); CAPCELL PAK 半制备色谱柱(250 mm×10 mm, 5  $\mu$ m), 资生堂(中国)投资有限公司; ZF-2C 型暗箱式自动紫外分析仪(上海安亭电子仪器厂); 硅胶 G(青岛海浪硅胶干燥剂厂, 100~200、200~300 目); 二氯甲烷、甲醇、乙醇、石油醚、醋酸乙酯(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 乙腈(阿达玛斯试剂有限公司, HPLC 纯); 葡聚糖凝胶 LH-20(美国 GE 公司); 反相 ODS C<sub>18</sub> 柱填料(日本岛津公司); 纯净水(杭州娃哈哈集团有限公司)。

板蓝根药材于 2017 年 7 月采自黑龙江省大庆市, 经上海中医药大学王瑞教授鉴定为十字花科菘蓝属植物菘蓝 *Isatis indigotica* Fort. 的干燥根, 标本

(20170716SL) 保存于上海中医药大学中药化学教研室。

## 2 方法

### 2.1 提取与分离

干燥的板蓝根药材 45 kg, 经 80%乙醇加热回流提取 3 次, 减压回收乙醇, 分别用石油醚、二氯甲烷、正丁醇萃取, 得到石油醚部位 20 g、二氯甲烷部位 170 g、正丁醇部位 800 g。二氯甲烷部位(170 g)经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇(100:0→100:20)系统洗脱, 合并相同流分, 得到 11 个组分(F1~F11), F9(6 g)经 ODS C<sub>18</sub> 柱色谱, 乙腈-水(10%、30%、50%、70%)洗脱得到 4 个组分 F9-1~F9-4, F9-2(0.2 g)经半制备 HPLC(乙腈-水 22:78)洗脱得到化合物 **1**(3.9 mg,  $t_R=24.4$  min)和 **6**(5.8 mg,  $t_R=17.2$  min); F10(4 g)经 ODS C<sub>18</sub> 柱色谱, 乙腈-水(10%、20%、40%、60%)洗脱得到 4 个组分 F10-1~F10-4, F10-1(0.3 g)经半制备 HPLC(乙腈-水 16:84)洗脱得到化合物 **8**(19.7 mg,  $t_R=21.3$  min)和 **10**(6.6 mg,  $t_R=22.5$  min); F10-2(0.2 g)经半制备 HPLC(乙腈-水 21:79)洗脱得到化合物 **7**(15.0 mg,  $t_R=16.2$  min)和 **9**(4.6 mg,  $t_R=17.6$  min)。

min); F10-3 (0.4 g) 经半制备 HPLC (乙腈-水 30 : 70) 洗脱得到化合物 **11** (9.4 mg,  $t_R=19.0$  min) 和 **12** (7.8 mg,  $t_R=16.3$  min); F11 (9 g) 经葡聚糖凝胶柱色谱 (甲醇-水 1 : 1 洗脱), 合并相同流分得到 8 个组分 (F11-1~F11-8), F11-2 (0.1 g) 经半制备 HPLC (乙腈-水 7 : 93) 洗脱得到化合物 **4** (4.1 mg,  $t_R=13.2$  min) 和 **5** (8.6 mg,  $t_R=16.3$  min); F11-4 (0.5 g) 经半制备 HPLC (乙腈-水 5 : 95) 洗脱得到化合物 **2** (107 mg,  $t_R=6.4$  min) 和 **3** (87 mg,  $t_R=5.5$  min)。

### 2.2 糖水解及构型确定

化合物 **1** (2 mg) 经 2 mol/L 盐酸 (5 mL) 80 °C 水解 5 h, 冷却后水解液用醋酸乙酯萃取 2 次, 每次 10 mL, 水相经 ODS C<sub>18</sub> 柱色谱, 5%乙腈-水等度洗

脱, 得到单一组分, 经薄层色谱 (TLC) 检测 (正丁醇-醋酸乙酯-水 4 : 1 : 5), 与标准糖对照检出葡萄糖 (Rf 值 0.37)。测定旋光数据 ( $[\alpha]_D^{20} +33.1^\circ$ ), 确定其为右旋糖, 所以葡萄糖的构型鉴定为 *D* 型。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 红色粉末, 易溶于甲醇,  $[\alpha]_D^{20} -10.6^\circ$  ( $c$  0.14, 甲醇)。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 420, 2 939, 1 724, 1 598, 1 514, 1 261, 1 139, 1 071, 1 025, 813。高分辨质谱给出准分子离子峰  $m/z$  437.133 5 [M-H]<sup>-</sup>, 计算值 437.134 9, 确定其分子式为 C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 谱图 (表 1) 中, 给出 2 组邻二取代苯氢信号 7.81 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-4'), 7.04 (1H, dd,  $J = 7.6, 7.8$  Hz, H-5'), 7.25 (1H, dd,  $J = 7.8, 8.0$  Hz, H-6'), 7.53 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz,

表 1 化合物 **1** 和 isatindigobisindoloside G 的 <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 和 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 数据  
Table 1 <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) and <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) data of compound **1** and isatindigobisindoloside G

碳位	$\delta_H$		$\delta_C$	
	<b>1</b>	isatindigobisindoloside G	<b>1</b>	isatindigobisindoloside G
1	6.98 (s)	7.07 (s)	99.4, CH	105.3, CH
1'	11.14 (s)	11.44 (s)		
2'	—	—	139.4, C	129.9, C
3'	—	—	121.9, C	114.1, C
3'a	—	—	119.7, C	125.7, C
4'	7.81 (d, $J = 7.6$ Hz)	7.81 (d, $J = 7.8$ Hz)	119.3, CH	120.1, CH
5'	7.04 (dd, $J = 7.6, 7.8$ Hz)	7.16 (dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz)	119.7, CH	120.4, CH
6'	7.25 (dd, $J = 7.8, 8.0$ Hz)	7.23 (dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz)	124.0, CH	123.0, CH
7'	7.39 (d, $J = 8.0$ Hz)	7.40 (d, $J = 7.8$ Hz)	111.8, CH	111.6, CH
7'a	—	—	133.5, C	137.6, C
1''	9.93 (s)	9.20 (s)		
2''	—	—	131.9, C	133.7, C
3''	—	—	185.2, C	185.2, C
3''a	—	—	120.3, C	120.9, C
4''	7.60 (d, $J = 7.5$ Hz)	7.56 (d, $J = 7.2$ Hz)	124.3, CH	123.7, CH
5''	6.90 (dd, $J = 7.5, 7.5$ Hz)	6.87 (dd, $J = 7.2, 7.8$ Hz)	118.5, CH	119.0, CH
6''	7.43 (dd, $J = 7.5, 8.0$ Hz)	7.45 (dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz)	136.2, CH	135.4, CH
7''	7.18 (d, $J = 8.0$ Hz)	7.09 (d, $J = 7.8$ Hz)	112.4, CH	112.9, CH
7''a	—	—	152.7, C	153.2, C
Glc-1	4.84 (d, $J = 7.5$ Hz)	4.70 (d, $J = 9.6$ Hz)	104.9, CH	87.2, CH
2	3.17 (overlapped)	3.09 (t, $J = 9.0$ Hz)	74.0, CH	72.9, CH
3	3.25 (overlapped)	3.23 (m)	76.6, CH	77.8, CH
4	3.28 (overlapped)	3.13 (t, $J = 9.0$ Hz)	69.9, CH	69.7, CH
5	3.23 (overlapped)	3.24 (m)	77.4, CH	81.0, CH
6	3.55 (dd, $J = 11.2, 5.8$ Hz)	3.52 (dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz)	61.0, CH <sub>2</sub>	60.8, CH <sub>2</sub>
	3.68 (d, $J = 11.2$ Hz)	3.71 (dd, $J = 12.0, 1.5$ Hz)		

H-7') 和 7.60 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-4''), 6.90 (1H, dd,  $J = 7.5, 7.5$  Hz, H-5''), 7.53 (1H, dd,  $J = 7.5, 8.0$  Hz, H-6''), 7.00 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-7''), 2 组-NH 信号 11.14 (1H, brs, NH-1') 和 9.93 (1H, brs, NH-1'') 以及 1 组葡萄糖端基氢信号 4.84 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, Glc-H-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ ) 谱图 (表 1) 中, 共给出 23 组碳信号结合 DEPT-135 谱图, 确定化合物中有 1 个  $\text{CH}_2$ 、14 个 CH 和 8 个 C。以上 NMR 数据与 isatindigobisindoloside G 对比发现<sup>[10]</sup>, 二者母核结构基本一致, 所不同的是化合物 1 为氧苷<sup>[2-5]</sup>。以上推测经 2D NMR 谱图进行验证。通过解析 HSQC 谱图对化合物 1 的碳氢数据进行全归属,  $^1\text{H-}^1\text{H}$  COSY 谱图 (图 2) 中观察到 H-4'/H-5'/H-6'/H-7'和 H-4''/H-5''/H-6''/H-7''相关, 结合 HMBC 相关信号: H-1'/C-2'、C-3'、C-2''、C-3'', NH-1'/C-2'、C-3'、C-3'a、C-7'a 和 NH-1''/C-2''、C-3''、C-3'a、C-7'a 确定化合物 1 的母核为 (1'H-吲哚-3'-基)(1''H-3''-氧-吲哚啉-2''-基烯)甲烷, ROESY 图谱 (图 2) 中观察到 NH-1''/H-4'的相关信号, 说明 C1 和 C2''之间的双键构型为 Z 型<sup>[10]</sup>。HMBC 谱图 (图 2) 中观察到 Glc-H1/C-2'相关, 说明葡萄糖连接在母核的 C-2'位。化合物 1 进行酸水解并结合  $^1\text{H-NMR}$  数据特征确定为  $\beta\text{-D}$  吡喃葡萄糖<sup>[11-12]</sup>。结合 HR-ESI-MS 数据鉴定化合物 1 为 (-)-(Z)-(2-O- $\beta\text{-D}$ -glucopyranosyl-1H-indol-3-yl)(1H-3-oxo-indolin-2-ylidene)methane, 为 1 个新化合物, 命名为菘蓝苷 C。

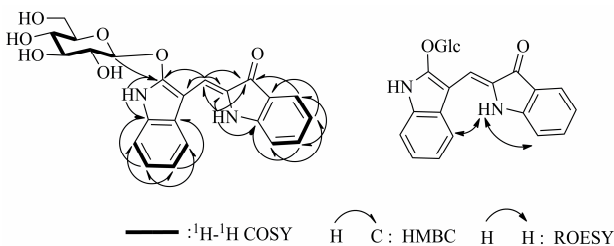


图 2 化合物 1 主要的  $^1\text{H-}^1\text{H}$  COSY、HMBC 和 ROESY 相关信号

Fig. 2 Key  $^1\text{H-}^1\text{H}$  COSY, HMBC, and ROESY correlations of compound 1

化合物 2: 白色无定形粉末, 易溶于水,  $m/z$ : 387  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, D $_2$ O)  $\delta$ : 2.82 (2H, m, H-2), 4.54 (1H, m, H-3), 5.85 (1H, ddd,  $J = 16.6, 10.6, 5.8$  Hz, H-4), 5.11 (1H, d,  $J = 10.6$  Hz, H-5a), 5.21 (1H, d,  $J = 16.6$  Hz, H-5b), 4.90 (1H, d,  $J = 9.9$  Hz, Glc-H-1), 3.32 (1H, overlapped, Glc-H-2), 3.44 (1H, m, Glc-H-3), 3.35 (1H, overlapped, Glc-H-4), 3.41

(1H, m, Glc-H-5), 3.58 (1H, dd,  $J = 11.4, 5.6$  Hz, Glc-H-6a), 3.77 (1H, dd,  $J = 11.4, 1.6$  Hz, Glc-H-6b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, D $_2$ O)  $\delta$ : 160.3 (C-1), 39.3 (C-2), 69.8 (C-3), 138.2 (C-4), 116.3 (C-5), 81.8 (Glc-C-1), 71.9 (Glc-C-2), 77.0 (Glc-C-3), 69.1 (Glc-C-4), 80.1 (Glc-C-5), 60.8 (Glc-C-6)。与表原告依春对照品在 HPLC 色谱中保留时间一致, 参考文献报道<sup>[13-14]</sup>, 鉴定化合物 2 为表原告依春。

化合物 3: 白色无定形粉末, 易溶于水,  $m/z$  387  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, D $_2$ O)  $\delta$ : 2.78 (1H, m, H-2a), 2.85 (1H, m, H-2b), 4.54 (1H, m, H-3), 5.85 (1H, ddd,  $J = 16.6, 10.6, 5.8$  Hz, H-4), 5.11 (1H, d,  $J = 10.6$  Hz, H-5a), 5.21 (1H, d,  $J = 16.6$  Hz, H-5b), 4.98 (1H, d,  $J = 9.9$  Hz, Glc-H-1), 3.35 (1H, overlapped, Glc-H-2), 3.43 (1H, overlapped, Glc-H-3), 3.35 (1H, overlapped, Glc-H-4), 3.43 (1H, overlapped, Glc-H-5), 3.58 (1H, dd,  $J = 11.4, 5.6$  Hz, Glc-H-6a), 3.76 (1H, dd,  $J = 11.4, 1.6$  Hz, Glc-H-6b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, D $_2$ O)  $\delta$ : 160.7 (C-1), 39.2 (C-2), 69.7 (C-3), 138.3 (C-4), 116.2 (C-5), 81.9 (Glc-C-1), 71.9 (Glc-C-2), 77.0 (Glc-C-3), 69.0 (Glc-C-4), 80.0 (Glc-C-5), 60.5 (Glc-C-6)。与原告依春对照品在 HPLC 色谱中保留时间一致, 参考文献报道<sup>[13-14]</sup>, 鉴定化合物 3 为原告依春。

化合物 4: 白色无定形粉末,  $m/z$ : 300  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.68 (2H, s, NH $_2$ ), 6.77 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-3), 7.27 (1H, dd,  $J = 8.1, 8.4$  Hz, H-4), 6.54 (1H, dd,  $J = 8.2, 8.4$  Hz, H-5), 7.77 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-6), 5.52 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 3.17 (1H, m, H-2'), 3.25 (1H, m, H-3'), 3.27 (1H, m, H-4'), 3.28 (1H, m, H-5'), 3.46 (1H, m, H-6'a), 3.65 (1H, m, H-6'b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 108.0 (C-1), 151.8 (C-2), 116.5 (C-3), 134.5 (C-4), 114.7 (C-5), 131.0 (C-6), 166.1 (C-7), 94.2 (C-1'), 72.5 (C-2'), 76.5 (C-3'), 69.5 (C-4'), 77.9 (C-5'), 60.6 (C-6')。参考文献报道<sup>[15]</sup>, 鉴定化合物 4 为 *o*-aminobenzoic acid-7-*O*- $\beta\text{-D}$ -glucopyranosyl ester。

化合物 5: 白色无定形粉末,  $m/z$ : 282  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.39 (1H, s, H-2), 8.14 (1H, s, H-8), 7.36 (2H, s, NH $_2$ ), 6.00 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-1'), 3.98 (1H, m, H-2'), 4.36 (1H, m, H-3'), 3.67 (1H, m, H-4'), 3.56 (1H, m, H-5'), 3.31 (3H, s, -OCH $_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 139.7

(C-2), 149.0 (C-4), 119.3 (C-5), 156.2 (C-6), 152.5 (C-8), 82.4 (C-1'), 85.8 (C-2'), 68.8 (C-3'), 86.4 (C-4'), 61.5 (C-5'), 57.5 (-OCH<sub>3</sub>)。参考文献报道<sup>[16]</sup>, 鉴定化合物 **5** 为 2'-*O*-methyladenosine。

化合物 **6**: 白色无定形粉末,  $m/z$ : 287 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.98 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.6 Hz, H-3), 6.92 (1H, ddd,  $J$  = 8.0, 7.3, 1.4 Hz, H-4), 6.84 (1H, ddd,  $J$  = 8.0, 7.3, 1.6 Hz, H-6), 7.07 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, H-6), 4.88 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, Glc-H-1), 3.16 (1H, m, Glc-H-2), 3.26 (1H, overlapped, Glc-H-3), 3.27 (1H, overlapped, Glc-H-4), 3.25 (1H, overlapped, Glc-H-5), 3.45 (1H, m, Glc-H-6a), 3.66 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 1.4 Hz, Glc-H-6b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 149.5 (C-1), 147.1 (C-2), 122.4 (C-3), 121.2 (C-4), 115.9 (C-5), 113.2 (C-6), 55.9 (-OCH<sub>3</sub>), 100.5 (Glc-C-1), 73.7 (Glc-C-2), 77.3 (Glc-C-3), 70.1 (Glc-C-4), 77.5 (Glc-C-5), 61.1 (Glc-C-6)。以上数据均经过 2D-NMR 谱图 (HSQC 和 HMBC) 验证, 参考文献报道<sup>[17]</sup>, 鉴定化合物 **6** 为 2-methoxyphenyl- $\beta$ -*D*-glucopyranoside。

化合物 **7**: 白色粉末,  $m/z$ : 343 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.88 (1H, dd,  $J$  = 1.8, 8.4 Hz, H-2), 7.01 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-5), 7.05 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-6), 6.45 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-7), 6.30 (1H, dt,  $J$  = 5.2, 15.9 Hz, H-8), 4.09 (2H, t,  $J$  = 4.6 Hz, H-9), 3.78 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 4.88 (1H, d,  $J$  = 7.3 Hz, H-1'), 3.18 (1H, m, H-2'), 3.43 (1H, m, H-3'), 3.27 (1H, m, H-4'), 3.24 (1H, m, H-5'), 3.44 (1H, m, H-6'a), 3.65 (1H, d,  $J$  = 11.1 Hz, H-6'b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 131.0 (C-1), 115.2 (C-2), 149.1 (C-3), 146.0 (C-4), 109.8 (C-5), 119.1 (C-6), 129.0 (C-7), 128.4 (C-8), 61.6 (C-9), 100.0 (C-1'), 73.2 (C-2'), 76.9 (C-3'), 69.7 (C-4'), 77.1 (C-5'), 60.7 (C-6'), 55.6 (-OCH<sub>3</sub>)。参考文献报道<sup>[18]</sup>, 鉴定化合物 **7** 为松柏苷。

化合物 **8**: 白色结晶(甲醇),  $m/z$ : 395 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.73 (2H, s, H-2, 6), 6.45 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, H-7), 6.34 (1H, dt,  $J$  = 15.9, 5.0 Hz, H-8), 4.11 (2H, brs, H-9), 3.78 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 4.90 (1H, d,  $J$  = 7.4 Hz, H-1'), 3.03 (1H, m, H-2'), 3.20 (1H, m, H-3'), 3.40 (1H, m, H-4'), 3.17 (1H, m, H-5'), 3.37 (1H, m, H-6'a), 3.58 (1H, d,  $J$  = 11.2 Hz, H-6'b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ :

133.8 (C-1), 152.7 (C-2), 104.4 (C-3), 132.6 (C-4), 104.4 (C-5), 152.7 (C-6), 130.2 (C-7), 128.5 (C-8), 61.5 (C-9), 56.4 (3, 5-OCH<sub>3</sub>), 102.6 (C-1'), 74.2 (C-2'), 77.2 (C-3'), 69.9 (C-4'), 76.6 (C-5'), 60.9 (C-6')。参考文献报道<sup>[19]</sup>, 鉴定化合物 **8** 为丁香苷。

化合物 **9**: 白色无定形粉末,  $m/z$ : 343 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.91 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-2), 7.12 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-5), 6.76 (1H, dd,  $J$  = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 6.45 (1H, d,  $J$  = 11.4 Hz, H-7), 5.79 (1H, dt,  $J$  = 11.4, 6.5 Hz, H-8), 4.35 (2H, m, H-9), 4.93 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz, Glc-H-1), 3.46 (1H, overlapped, Glc-H-2), 3.42 (1H, overlapped, Glc-H-3), 3.45 (1H, overlapped, Glc-H-4), 3.48 (1H, overlapped, Glc-H-5), 3.65 (1H, dd,  $J$  = 11.6, 5.6 Hz, Glc-H-6a), 3.86 (1H, dd,  $J$  = 11.6, 1.5 Hz, Glc-H-6b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 133.4 (C-1), 117.5 (C-2), 150.5 (C-3), 147.2 (C-4), 114.4 (C-5), 130.1 (C-6), 131.8 (C-7), 131.0 (C-8), 59.9 (C-9), 102.6 (Glc-C-1), 74.9 (Glc-C-2), 78.2 (Glc-C-3), 71.2 (Glc-C-4), 77.8 (Glc-C-5), 62.6 (Glc-C-6)。参考文献报道<sup>[20]</sup>, 鉴定化合物 **9** 为顺式松柏苷。

化合物 **10**: 白色结晶(甲醇),  $m/z$ : 373 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.54 (2H, s, H-2, 6), 6.36 (1H, d,  $J$  = 12.0 Hz, H-7), 5.74 (1H, dt,  $J$  = 12.0, 5.9 Hz, H-8), 4.25 (2H, d,  $J$  = 5.9 Hz, H-9), 3.76 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 4.94 (1H, d,  $J$  = 7.2 Hz, H-1'), 3.04 (1H, m, H-2'), 3.40 (1H, m, H-3'), 3.42 (1H, m, H-4'), 3.20 (1H, m, H-5'), 3.58 (1H, m, H-6'a), 3.73 (1H, m, H-6'b); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 132.2 (C-1), 107.2 (C-2), 152.3 (C-3), 133.7 (C-4), 152.3 (C-5), 107.2 (C-6), 128.7 (C-7), 133.0 (C-8), 60.9 (C-9), 56.4 (3, 5-OCH<sub>3</sub>), 102.5 (C-1'), 74.2 (C-2'), 77.3 (C-3'), 69.9 (C-4'), 76.6 (C-5'), 58.1 (C-6')。参考文献报道<sup>[21]</sup>, 鉴定化合物 **10** 为顺式丁香苷。

化合物 **11**: 白色无定形粉末,  $m/z$ : 387 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 2.53 (1H, d,  $J$  = 16.6 Hz, H-2a), 2.04 (1H, d,  $J$  = 16.6 Hz, H-2b), 5.76 (1H, brs, H-4), 5.93 (1H, d,  $J$  = 15.5 Hz, H-7), 5.64 (1H, dd,  $J$  = 15.5, 6.4 Hz, H-8), 4.43 (1H, d,  $J$  = 6.4 Hz, H-9), 1.18 (3H, d,  $J$  = 6.5 Hz, H-10), 0.93 (3H, s, H-11), 0.91 (3H, s, H-12), 1.82 (3H, d,  $J$  = 1.2 Hz, H-13), 4.99 (1H, s, 6-OH), 4.08 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz,

H-1'), 2.92 (1H, m, H-2'), 3.01 (1H, m, H-3'), 2.95 (1H, m, H-4'), 2.93 (1H, m, H-5'), 3.41 (1H, m, H-6'a), 3.65 (1H, d,  $J = 12.1$  Hz, H-6'b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 41.0 (C-1), 49.4 (C-2), 197.4 (C-3), 125.6 (C-4), 163.8 (C-5), 77.9 (C-6), 131.6 (C-7), 131.5 (C-8), 72.0 (C-9), 22.1 (C-10), 23.1 (C-11), 24.1 (C-12), 18.6 (C-13), 100.0 (C-1'), 73.3 (C-2'), 77.0 (C-3'), 70.0 (C-4'), 77.1 (C-5'), 61.1 (C-6'). 参考文献报道<sup>[22]</sup>, 鉴定化合物 **11** 为 corchoionoside C。

化合物 **12**: 黄色粉末,  $m/z$ : 403  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。  
 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 5.77 (1H, s, H-1), 2.11 (3H, s, H-4), 2.24 (1H, d,  $J = 13.0$  Hz, H-3'a), 1.28 (1H, overlapped, H-3'b), 4.17 (1H, m, H-4'), 1.97 (1H, d,  $J = 13.0$  Hz, H-5'a), 1.32 (1H, overlapped, H-5'b), 1.28 (3H, s, H-7'), 1.32 (3H, s, H-8'), 1.07 (3H, s, H-9'), 4.23 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1''), 3.03 (1H, m, H-2''), 3.11 (1H, m, H-3''), 3.09 (1H, m, H-4''), 3.15 (1H, m, H-5''), 3.45 (1H, m, H-6'a), 3.66 (1H, d,  $J = 10.6$  Hz, H-6'b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 99.6 (C-1), 209.1 (C-2), 197.8 (C-3), 26.1 (C-4), 118.5 (C-1'), 70.4 (C-2'), 46.0 (C-3'), 70.6 (C-4'), 46.9 (C-5'), 35.5 (C-6'), 30.3 (C-7'), 28.6 (C-8'), 31.5 (C-9'), 101.3 (C-1''), 73.5 (C-2''), 76.7 (C-3''), 70.0 (C-4''), 76.7 (C-5''), 61.0 (C-6'')。参考文献报道<sup>[23-24]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为麻叶千里光苷 D。

#### 参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] Chen M H, Gan L S, Lin S, *et al.* Alkaloids from the root of *Isatis indigotica* [J]. *J Nat Prod*, 2012, 75(6): 1167-1176.
- [3] Chen M H, Lin S, Li L, *et al.* Enantiomers of an indole alkaloid containing unusual dihydrothiopyran and 1,2,4-thiadiazole rings from the root of *Isatis indigotica* [J]. *Org Lett*, 2012, 14(22): 5668-5671.
- [4] Wu Y X, Zhang Z X, Hu H, *et al.* Novel indole C-glycosides from *Isatis indigotica* and their potential cytotoxic activity [J]. *Fitoterapia*, 2011, 82(2): 288-292.
- [5] Xie Z Y, Shi Y H, Wang Z T, *et al.* Biotransformation of glucosinolates epiprogoitrin and progoitrin to (*R*)- and (*S*)-goitrin in *Radix Isatidis* [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(23): 12467-12472.
- [6] 马毅敏, 李娜, 刘承伟, 等. 板蓝根不同提取部位抗炎镇痛活性比较研究 [J]. *中草药*, 2014, 45(17): 2517-2521.
- [7] Shin E K, Kim D H, Lim H, *et al.* The anti-inflammatory effects of a methanolic extract from *Radix Isatidis* in murine macrophages and mice [J]. *Inflammation*, 2010, 33(2): 110-118.
- [8] 李吉萍, 朱冠华, 袁野, 等. 板蓝根多糖体内抗肿瘤作用与免疫功能调节实验研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2017, 29(12): 2010-2016.
- [9] Fang J G, Liu Y H, Wang W Q, *et al.* The anti-endotoxic effect of *o*-aminobenzoic acid from *Radix Isatidis* [J]. *Acta Pharm Sin*, 2010, 26(5): 593-597.
- [10] Liu Y F, Chen M H, Guo Q L, *et al.* Antiviral glycosidic bisindole alkaloids from the roots of *Isatis indigotica* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2015, 17(7): 689-704.
- [11] Song X M, Zhang D D, He H, *et al.* Steroidal glycosides from *Reineckia carnea* [J]. *Fitoterapia*, 2015, 105: 240-245.
- [12] Zhang D D, Wang W, Li Y Z, *et al.* Two new pregnane glycosides from *Reineckia carnea* [J]. *Phytochem Lett*, 2016, 15: 142-146.
- [13] Fréchar A, Fabre N, Péan C, *et al.* Novel indole-type glucosinolates from woad (*Isatis tinctoria* L.) [J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42(51): 9015-9017.
- [14] Lee K C, Cheuk M W, Chan W, *et al.* Determination of glucosinolates in traditional Chinese herbs by high-performance liquid chromatography and electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 386(7/8): 2225-2232.
- [15] Syahrani A, Ratnasari E, Indrayanto G, *et al.* Biotransformation of *o*- and *p*-aminobenzoic acids and *N*-acetyl *p*-aminobenzoic acid by cell suspension cultures of *Solanum mammosum* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(5): 615-620.
- [16] Li H, Xiao J, Gao Y Q, *et al.* Chaetoglobosins from *Chaetomium globosum*, an endophytic fungus in *Ginkgo biloba*, and their phytotoxic and cytotoxic activities [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(17): 3734-3741.
- [17] Fujimatu E, Ishikawa T, Kitajima J. Aromatic compound glucosides, alkyl glucoside and glucide from the fruit of anise [J]. *Phytochemistry*, 2003, 63(5): 609-616.
- [18] 王云卿, 马国需, 赵丹, 等. 瑶药星毛冠盖藤正丁醇部位化学成分研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2017, 52(18): 1580-1584.
- [19] 张树军, 时志春, 王丹, 等. 紫丁香树叶化学成分研究 [J]. *中草药*, 2018, 49(16): 3747-3757.
- [20] 李军, 姜勇, 屠鹏飞. 密花远志的化学成分研究 (II) [J]. *中国中药杂志*, 2006, 31(1): 45-47.
- [21] 李晨阳, 翟慧媛, 唐生安, 等. 转筋草化学成分及其活性研究 [J]. *中药材*, 2010, 33(5): 729-732.
- [22] Çalıř İ, Kuruüzüm-Uz A, Lorenzetto P A, *et al.* (6*S*)-Hydroxy-3-oxo- $\alpha$ -ionol glucosides from *Capparis spinosa* fruits [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(4): 451-457.
- [23] 黄文杰. 海芋的活性成分研究 [D]. 广州: 广东药科大学, 2017.
- [24] 吴斌, 李文, 林文辉, 等. 麻叶千里光中两个新单萜苷化合物 [J]. *中国药物化学杂志*, 2005, 15(3): 178-179.