

短管兔耳草化学成分的研究 (II)

张晨辉^{1,2}, 李敏¹, 谢雄雄¹, 张迟¹, 任玲玲¹, 朱继孝¹, 曾金祥^{1*}, 朱玉野¹, 钟国跃¹

(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. 浙江省食品药品检验研究院, 浙江 杭州 310052)

摘要: 目的 研究短管兔耳草 *Lagotis brevītuba* Maxim. 的化学成分。方法 短管兔耳草 70% 乙醇提取物采用硅胶、Sephadex LH-20、MCI、HPLC 制备柱进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 baldaccioside (1)、globularin (2)、10-*O*-[3, 4-二甲氧基-(*Z*)-肉桂酰基]-梓醇 (3)、10-*O*-[3, 4-二甲氧基-(*E*)-肉桂酰基]-梓醇 (4)、globularidin (5)、10-*O*-对甲氧基-(*E*)-肉桂酰基-梓醇 (6)、兔耳草苷 B (7)、6-*O*-(*E*)-肉桂酰基- α/β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (8)、松脂酚-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (9)、syringaresinol-4'-*O*- β -*D*-monoglucoside (10)、6-*O*-[3, 4-二甲氧基-(*Z*)-肉桂酰基]- α/β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (11)。

结论 化合物 2~4、6~7、10 为首次从该植物中分离得到, 化合物 1、5、8~9、11 首次从兔耳草属植物中分离得到。

关键词: 短管兔耳草; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2020)01-0107-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2020.01.023

Chemical constituents from *Lagotis brevītuba* (II)

ZHANG Chen-hui^{1,2}, LI Min¹, XIE Xiong-xiong¹, ZHANG Chi¹, REN Ling-ling¹, ZHU Ji-xiao¹, ZENG Jin-xiang^{1*}, ZHU Yu-ye¹, ZHONG Guo-yue¹

(1. Research Center of Chinese Medicine Resource and National Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 2. Zhejiang Provincial Institute for Food and Drug Control, Hangzhou 310052, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from *Lagotis brevītuba* Maxim.. **METHODS** The 70% ethanol extract from *L. brevītuba* was isolated and purified by silica, Sephadex LH-20, MCI and preparative HPLC column, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Eleven compounds were isolated and identified as baldaccioside (1), globularin (2), 10-*O*-[3, 4-dimethoxy-(*Z*)-cinnamoyl]-catalpol (3), 10-*O*-[3, 4-dimethoxy-(*E*)-cinnamoyl]-catalpol (4), globularidin (5), 10-*O*-trans-*p*-methoxy-(*E*)-cinnamoyl-catalpol (6), lagotoside B (7), 6-*O*-(*E*)-cinnamoyl- α/β -*D*-glucopyranoside (8), pinioresinol-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside (9), syringaresinol-4'-*O*- β -*D*-monoglucoside (10), 6-*O*-[3, 4-dimethoxy-(*Z*)-cinnamoyl]- α/β -*D*-glucopyranoside (11). **CONCLUSION** Compounds 2-4, 6-7, 10 are first isolated from this plant, and compounds 1, 5, 8-9, 11 are isolated from genus *Lagotis* for the first time.

KEY WORDS: *Lagotis brevītuba* Maxim.; chemical constituents; isolation and identification

收稿日期: 2018-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81660648); 江西省自然科学基金项目 (20171BAB205090); 江西中医药大学民族药协同创新项目 (JXXT201402022, JXXT2018001); 江西中医药大学研究生创新专项资金项目 (JZYCI8S11)

作者简介: 张晨辉 (1992—), 男, 硕士生, 从事中药药效物质基础与质量控制研究。Tel: (0791) 87119065, E-mail: 416141946@qq.com

* 通信作者: 曾金祥 (1974—), 男, 博士, 教授, 从事中药药效物质基础与质量控制研究。Tel: (0791) 87119065, E-mail: zjinxiang@163.com

藏药是我国传统医药的重要组成部分,尤其对某些特殊疑难病症(如风湿病、心血管病、胃病等)显示出其他药物无可替代的作用^[1]。短管兔耳草系玄参科兔耳草属植物 *Lagotis brevītuba* Maxim. 的干燥全草,主要分布于青海、西藏、甘肃等地,其应用历史悠久,是著名藏药洪连的基原植物^[2],藏医学在临床上用于治疗肾炎、高血压、动脉粥样硬化症、全身发烧、肺病、湿热泻痢、阴道流黄黑色液物、综合性毒性中毒、心热等^[3],具有极高的药用价值,被《四部医典》列为藏草药之首。现代药理研究表明短管兔耳草具有降尿酸、抗肿瘤、抗炎、保肝等多种生物活性^[4-8]。本实验对短管兔耳草的化学成分进行研究,从中分离得到11个化合物,其中,化合物2~4、6~7、10为首次从该植物中分离得到,化合物1、5、8~9、11首次从兔耳草属植物中分离得到,可为其开发利用提供物质基础。

1 材料

薄层色谱硅胶及柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂);ZF-I型三用紫外分析仪(上海顾村电光仪器厂);LC-20AT型高效液相色谱仪(日本Shimadzu公司);SZ-93A型双重纯水蒸馏器(上海亚荣生化仪器厂);SHB-III型循环水式真空泵(郑州长城科工贸有限公司);旋转蒸发器(瑞士步琪公司);BT25S型电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);AX-600型核磁共振波谱仪(以TMS为内标,瑞士布鲁克公司);YMC-Pack ODS半制备柱(250 mm×10 mm, 5 μm, 日本YMC公司);YMC C₁₈柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm, 日本YMC公司)。试剂均为分析纯(广东汕头市西陇化工股份有限公司)。

短管兔耳草购于成都荷花池药材市场,经江西中医药大学钟国跃教授鉴定为玄参科兔耳草属植物短管兔耳草 *Lagotis brevītuba* Maxim. 的干燥全草。

2 提取与分离

取10 kg干燥全草,粉碎,渗漉,提取液减压浓缩得浸膏,加水混悬至无明显颗粒,石油醚萃取,水层减压浓缩得浸膏(385 g),硅胶拌样,经硅胶柱(200~300目,二氯甲烷-甲醇=100:0~0:100),得8个流份(I~Ⅷ)。流份V经硅胶柱(200~300目,二氯甲烷-甲醇=10:1~1:5),得10个流份V-1~V-10。V-6经ODS柱(水-甲醇=80:20~0:100),得4个流份V-6-1~V-6-4, V-6-3经过Sephadex LH-20柱(二氯甲烷-甲醇=

1:1),得3个流份V-6-3-1~V-6-3-3, V-6-3-2经半制备HPLC(甲醇-水=40:60),得化合物8(13.6 mg)。V-8经ODS柱(水-甲醇=80:20~0:100),得4个流份V-8-1~V-8-4, V-8-3经过Sephadex LH-20柱(二氯甲烷-甲醇=1:1),得4个流份V-8-3-1~V-8-3-4, V-8-3-2经半制备HPLC(甲醇-水=45:55),得化合物11(57.9 mg); V-8-3-3经半制备HPLC(甲醇-水=45:55),得化合物1(21.8 mg); V-8-3-4经ODS柱(水-甲醇=70:30~0:100),得4个流份V-8-3-4-1~V-8-3-4-4, V-8-3-4-2经半制备HPLC(甲醇-水=45:55),得化合物2(11.2 mg); V-8-3-4-4经半制备HPLC(甲醇-水=45:55),得化合物6(7.5 mg)。V-10经硅胶柱(200~300目,二氯甲烷-甲醇=20:1~1:5),得4个流份V-10-1~V-10-4, V-10-4经Sephadex LH-20柱(二氯甲烷-甲醇=1:1),得5个流份V-10-4-1~V-10-4-5, V-10-4-2经半制备HPLC(乙腈-水=20:80),得化合物10(22.7 mg),经2次制备(甲醇-水=40:60),得化合物9(6 mg); V-10-4-3经半制备HPLC(甲醇-水=45:55),得化合物4(941.8 mg)、5(66 mg); V-10-4-4经半制备HPLC(乙腈-水=20:80),得化合物3(108.2 mg); V-10-4-5经半制备HPLC(甲醇-水=32:68),得化合物7(27.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:白色粉末。ESI-MS m/z : 529.5 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ: 7.74(d, $J=15.9$ Hz, 1H, H-7''), 7.63(m, 2H, H-2'', 6''), 7.42(m, 3H, H-3'', 5''), 6.54(d, $J=15.9$ Hz, 1H, H-8''), 6.23(m, 1H, H-3), 5.63(m, 1H, H-1), 5.10(m, 1H, H-4), 4.63(d, $J=7.9$ Hz, 1H, H-1'), 4.57(d, $J=11.8$ Hz, 1H, H-10), 4.34(d, $J=11.8$ Hz, 1H, H-10), 4.07(d, $J=8.1$ Hz, 1H, H-7), 3.93(dd, $J=8.1, 6.1$ Hz, 1H, H-6), 2.72(m, 1H, H-5), 2.64(dd, $J=10.9, 3.6$ Hz, 1H, H-9); ¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD) δ: 92.9(C-1), 140.8(C-3), 105.8(C-4), 38.0(C-5), 83.5(C-6), 73.4(C-7), 79.4(C-8), 49.9(C-9), 66.3(C-10), 99.8(C-1'), 74.7(C-2'), 77.9(C-3'), 71.4(C-4'), 77.9(C-5'), 62.7(C-6'), 135.7(C-1''), 129.3(C-2''), 130.0(C-3''), 131.6(C-4''), 130.0(C-5''), 129.3(C-6''), 118.7(C-7''), 146.6(C-8''), 168.2(C-9'')。以上数据与文

献 [9] 一致, 故鉴定为 baldaccioside。

化合物 2。白色粉末。ESI-MS m/z : 493.0 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.74 (d, $J=15.9$ Hz, 1H, H-7''), 7.64 (m, H-2'', 6''), 7.43 (m, H-3'', 4'', 5''), 6.59 (d, $J=15.9$ Hz, 1H, H-8''), 6.38 (d, $J=5.6$ Hz, 1H, H-3), 5.10 (m, 1H, H-1), 5.09 (m, 1H, H-4), 5.05 (d, $J=12.6$ Hz, 1H, H-10), 4.77 (d, $J=7.7$ Hz, 1H, H-1'), 4.29 (d, $J=12.6$ Hz, 1H, H-10), 3.92 (m, 1H, H-6), 3.37 (brs, 1H, H-7), 2.69 (m, 1H, H-9), 2.32 (m, 1H, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 95.6 (C-1), 141.8 (C-3), 103.7 (C-4), 39.0 (C-5), 79.5 (C-6), 62.8 (C-7), 63.5 (C-8), 43.6 (C-9), 64.5 (C-10), 100.3 (C-1'), 74.8 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.5 (C-5'), 63 (C-6'), 135.8 (C-1''), 130.0 (C-2''), 6''), 129.4 (C-3''), 5''), 131.6 (C-4''), 118.6 (C-7''), 146.7 (C-8''), 168.4 (C-9'')。以上数据与文献 [10] 一致, 故鉴定为 globularin。

化合物 3: 白色粉末。ESI-MS m/z : 553.0 [M+H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.69 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, H-2''), 7.23 (dd, $J=8.5, 2.1$ Hz, 1H, H-6''), 6.95 (d, $J=7.9$ Hz, 1H, H-5''), 6.93 (d, $J=12.9$ Hz, 1H, H-7''), 6.35 (dd, $J=6.0, 1.8$ Hz, 1H, H-3), 5.88 (d, $J=12.9$ Hz, 1H, H-8''), 5.08 (m, 1H, H-4), 5.05 (m, 1H, H-1), 4.97 (d, $J=12.7$ Hz, 1H, H-10), 4.74 (d, $J=7.9$ Hz, 1H, H-1'), 4.21 (d, $J=12.7$ Hz, 1H, H-10), 3.95 (m, 1H, H-6), 3.65 (brs, 1H, H-7), 3.88 (s, 6H, -OCH₃), 2.66 (m, 1H, H-5); ¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 95.6 (C-1), 141.8 (C-3), 103.7 (C-4), 39.0 (C-5), 79.5 (C-6), 62.7 (C-7), 63.4 (C-8), 43.6 (C-9), 64.0 (C-10), 100.2 (C-1'), 74.8 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.6 (C-4'), 77.8 (C-5'), 63.0 (C-6'), 129.2 (C-1''), 112.0 (C-2''), 149.7 (C-3''), 151.7 (C-4''), 114.9 (C-5''), 126.2 (C-6''), 145.3 (C-7''), 117.4 (C-8''), 167.9 (C-9''), 56.3 (-OCH₃), 56.5 (-OCH₃)。以上数据与文献 [11] 一致, 故鉴定为 10-*O*-[3, 4-二甲氧基- (*Z*)-肉桂酰基]-梓醇。

化合物 4: 白色粉末。ESI-MS m/z : 553.0 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.65 (d, $J=15.9$ Hz, 1H, H-7''), 7.22 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, H-2''), 7.17 (dd, $J=8.3, 2.0$ Hz, 1H, H-6''),

6.96 (d, $J=8.3$ Hz, 1H, H-5''), 6.44 (d, $J=15.9$ Hz, 1H, H-8''), 6.36 (dd, $J=6.0, 1.8$ Hz, 1H, H-3), 5.08 (m, 1H, H-4), 5.07 (d, $J=5.6$ Hz, 1H, H-1), 5.00 (d, $J=12.6$ Hz, 1H, H-10), 4.76 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, H-1'), 4.28 (d, $J=12.6$ Hz, 1H, H-10), 3.95 (dd, $J=7.9, 1.2$ Hz, 1H, H-6), 3.68 (dd, $J=12.0, 6.0$ Hz, 1H, H-7), 3.88 (s, 3H, -OCH₃), 3.87 (s, 3H, -OCH₃), 2.66 (dd, $J=9.7, 7.6$ Hz, 1H, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 95.6 (C-1), 141.8 (C-3), 103.7 (C-4), 39.0 (C-5), 79.4 (C-6), 62.8 (C-7), 63.6 (C-8), 43.6 (C-9), 64.3 (C-10), 100.2 (C-1'), 74.8 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.4 (C-4'), 77.8 (C-5'), 63.0 (C-6'), 128.7 (C-1''), 111.5 (C-2''), 150.6 (C-3''), 152.8 (C-4''), 112.5 (C-5''), 124.1 (C-6''), 146.8 (C-7''), 116.1 (C-8''), 168.8 (C-9''), 56.4 (-OCH₃), 56.5 (-OCH₃)。以上数据与文献 [11] 一致, 故鉴定为 10-*O*-[3, 4-二甲氧基- (*E*)-肉桂酰基]-梓醇。

化合物 5: 白色粉末。ESI-MS m/z : 495.0 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.72 (d, $J=16.0$ Hz, 1H, H-7''), 7.63 (m, 2H, H-2'', 6''), 7.41 (m, 3H, H-3'', 4'', 5''), 6.56 (d, $J=16.0$ Hz, 1H, H-8''), 4.97 (d, $J=12.6$ Hz, 1H, H-10), 4.81 (d, $J=9.2$ Hz, 1H, H-1), 4.67 (d, $J=7.9$ Hz, 1H, H-1'), 4.22 (d, $J=12.6$ Hz, 1H, H-10), 4.19 (d, $J=9.2$ Hz, 1H, H-3), 3.91 (dd, $J=12.0, 1.7$ Hz, 1H, H-6), 3.67 (dd, $J=11.9, 5.9$ Hz, 1H, H-7), 2.41 (dd, $J=9.1, 7.4$ Hz, 1H, H-9), 2.07 (m, 1H, H-5), 1.80 (m, 1H, H-4), 1.63 (m, 1H, H-4); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 98.0 (C-1), 62.8 (C-3), 23.9 (C-4), 38.3 (C-5), 73.1 (C-6), 62.3 (C-7), 63.3 (C-8), 43.5 (C-9), 64.5 (C-10), 99.8 (C-1'), 74.8 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.4 (C-4'), 77.9 (C-5'), 63.0 (C-6'), 135.7 (C-1''), 130.0 (C-2''), 129.3 (C-3''), 131.6 (C-4''), 129.3 (C-5''), 130.0 (C-6''), 146.7 (C-7''), 118.6 (C-8''), 168.5 (C-9'')。以上数据与文献 [12] 一致, 故鉴定为 globularidin。

化合物 6: 白色粉末。ESI-MS m/z : 523.0 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.67 (d, $J=15.9$ Hz, 1H, H-7''), 7.57 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, H-2'', 6''), 6.96 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, H-3'', 5''), 6.42 (d, $J=16.0$ Hz, 1H, H-8''), 6.36 (d, $J=6.0$

Hz, 1H, H-3), 5.00 (m, 2H, H-1, 4), 4.99 (d, $J=12.6$ Hz, 1H, H-10), 4.75 (d, $J=7.9$ Hz, 1H, H-1'), 4.27 (d, $J=12.6$ Hz, 1H, H-10), 3.97 (d, $J=8.2$ Hz, 1H, H-6'), 3.92 (dd, $J=12.0, 2.2$ Hz, 1H, H-6'), 3.51 (d, $J=6.5$ Hz, 1H, H-7), 2.66 (m, 1H, H-9), 2.30 (m, 1H, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 95.6 (C-1), 141.8 (C-3), 103.8 (C-4), 39.0 (C-5), 79.4 (C-6), 62.9 (C-7), 64.3 (C-8), 43.6 (C-9), 63.6 (C-10), 100.3 (C-1'), 74.8 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.4 (C-4'), 77.8 (C-5'), 63.6 (C-6'), 128.3 (C-1''), 131.1 (C-2''), 115.4 (C-3''), 163.2 (C-4''), 115.4 (C-5''), 131.1 (C-6''), 146.5 (C-7''), 115.8 (C-8''), 168.9 (C-9''), 55.9 (-OCH₃)。以上数据与文献 [13] 一致, 故鉴定为 10-*O*-对甲氧基- (*Z*)-肉桂酰基-梓醇。

化合物 7: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 422.0 [M+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.67 (d, $J=16.0$ Hz, 1H, H-7), 7.18 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, H-2), 7.14 (dd, $J=8.3, 2.1$ Hz, 1H, H-6), 6.94 (d, $J=8.3$ Hz, 1H, H-5), 6.45 (d, $J=15.9$ Hz, 1H, H-8), 5.12 (dd, $J=9.9, 3.3$ Hz, 1H, H-4'), 3.83 (s, 3H, -OCH₃), 3.82 (s, 3H, -OCH₃), 1.26 (m, 3H, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 128.9 (C-1), 111.4 (C-2), 150.7 (C-3), 152.8 (C-4), 112.6 (C-5), 124.0 (C-6), 146.4 (C-7), 116.8 (C-8), 168.7 (C-9), 95.8 (C-1'), 71.6 (C-2'), 71.0 (C-3'), 75.5 (C-4'), 69.4 (C-5'), 18.2 (C-6'), 56.4 (-OCH₃), 56.5 (-OCH₃)。以上数据与文献 [14] 一致, 故鉴定为兔耳草苷 B。

化合物 8: 白色粉末。ESI-MS m/z : 310.0 [M+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.71 (d, $J=16.0$ Hz, 1H, H-7), 7.60 (m, 2H, H-2, 6), 7.40 (m, 3H, H-3, 4, 5), 6.55 (d, $J=16.0$ Hz, 1H, H-8), 5.12 (d, $J=3.7$ Hz, 0.5H, H- α), 4.54 (d, $J=7.8$ Hz, 0.5H, H- β); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 135.7 (C-1), 129.2 (C-2, 6), 130.1 (C-3, 5), 131.6 (C-4), 146.5 (C-7), 118.7 (C-8), 168.6 (C-9), β -*D* 98.3 (C-1'), 74.8 (C-2'), 77.9 (C-3'), 72.0 (C-4'), 75.4 (C-5'), 65.1 (C-6'), α -*D* 94.0 (C-1'), 76.2 (C-2'), 73.8 (C-3'), 70.7 (C-4'), 71.8 (C-5'), 65.0 (C-6')。以上数据与文献 [15] 一致, 故鉴定为 6-*O*-

(*E*)-肉桂酰基- α/β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 9: 白色粉末。ESI-MS m/z : 520.0 [M+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.15 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, H-5), 7.03 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, H-2), 6.95 (d, $J=1.9$ Hz, 1H, H-2'), 6.92 (dd, $J=8.3, 2.0$ Hz, 1H, H-6), 6.81 (dd, $J=8.2, 2.0$ Hz, 1H, H-6'), 6.77 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, H-5'), 4.76 (d, $J=4.1$ Hz, 1H, H-7), 4.71 (d, $J=4.5$ Hz, 1H, H-7'), 4.25 (m, 2H, H-9, 9'), 3.87 (s, 3H, -OCH₃), 3.86 (s, 3H, -OCH₃), 3.17 (m, 2H, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 137.4 (C-1), 133.7 (C-1'), 111.6 (C-2), 110.9 (C-2'), 150.9 (C-3), 149.1 (C-3'), 147.5 (C-4), 147.3 (C-4'), 118.0 (C-5), 116.0 (C-5'), 119.8 (C-6), 120.1 (C-6'), 87.5 (C-7), 87.1 (C-7'), 55.5 (C-8), 55.3 (C-8'), 72.7 (C-9), 72.6 (C-9'), 102.8 (C-1''), 74.9 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.3 (C-4''), 77.8 (C-5''), 62.5 (C-6''), 56.4 (-OCH₃), 56.73 (-OCH₃)。以上数据与文献 [16] 一致, 故鉴定为松脂酚-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 10: 白色粉末。ESI-MS m/z : 692.0 [M+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.73 (s, 2H, H-2', 6'), 6.67 (s, 2H, H-2, 6), 4.78 (d, $J=4.2$ Hz, 1H, H-7), 4.73 (d, $J=4.4$ Hz, 1H, H-7'), 4.26~4.34 (m, 2H, H-9, 9'), 3.91~3.95 (m, 2H, H-9, 9'), 3.87 (s, 6H, -OCH₃), 3.86 (s, 6H, -OCH₃), 3.11~3.18 (m, 2H, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 133.0 (C-1), 104.8 (C-2, 6), 149.3 (C-3, 5), 136.2 (C-4), 87.2 (C-7), 55.7 (C-8), 72.8 (C-9), 56.8 (3, 5 -OCH₃), 139.5 (C-1'), 104.5 (C-2', 6'), 154.4 (C-3', 5'), 135.5 (C-4'), 87.6 (C-7'), 55.5 (C-8'), 72.9 (C-9'), 57.0 (3', 5' -OCH₃), 105.3 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.3 (C-3''), 71.3 (C-4''), 77.8 (C-5''), 62.5 (C-6'')。以上数据与文献 [17] 一致, 故鉴定为 syringaresinol-4'-*O*- β -*D*-monoglucoside。

化合物 11: 白色粉末。ESI-MS m/z : 370.0 [M+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.59 (d, $J=15.9$ Hz, 1H, H-7), 7.37 (brs, 2H, H-2, 5), 7.25 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, H-6), 6.59 (d, $J=15.9$ Hz, 1H, H-8), β -*D* 4.97 (d, $J=4.3$ Hz, 1H, H-1'), α -*D* 4.41 (d, $J=11.7$ Hz, 1H, H-1'), 3.81

(s, 3H, -OCH₃), 3.79 (s, 3H, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 126.8 (C-1), 110.3 (C-2), 151.0 (C-3), 149.0 (C-4), 111.5 (C-5), 123.1 (C-6), 144.9 (C-7), 115.4 (C-8), 166.6 (C-9), 55.6 (-OCH₃), 55.6 (-OCH₃), α-D 92.3 (C-1'), 72.9 (C-2'), 72.2 (C-3'), 70.6 (C-4'), 69.3 (C-5'), 64.0 (C-6'), β-D 97.0 (C-1'), 76.4 (C-2'), 74.7 (C-3'), 73.6 (C-4'), 70.2 (C-5'), 64.0 (C-6')。以上数据与文献 [18] 一致, 故鉴定为 6-O-(3, 4-二甲氧基-(Z)-肉桂酰基)-α/β-D-吡喃葡萄糖苷。

4 结 论

本研究从短管兔耳草中分离得到了 11 个化合物, 其中化合物 2~4、6~7、10 为首次从该植物中分离得到, 化合物 1、5、8~9、11 为首次从兔耳草属植物中分离得到, 主要为环烯醚萜类、苯丙素类及其聚合物。结合现代药理研究^[4-8], 课题组推测苯丙素类及环烯醚萜类化合物可能为短管兔耳草降尿酸、抗肿瘤及保肝活性的物质基础。目前, 关于环烯醚萜与苯丙素聚合后形成聚合物的药理研究较少, 其与短管兔耳草生物活性之间有何联系也不明确, 今后将对两者的关联性进行研究, 以期更好地阐释短管兔耳草的活性物质基础。

参 考 文 献:

[1] 曹明泽, 孔小军, 王 磊, 等. 藏药研究概况[J]. 动物医学进展, 2015, 36(8): 105-109.
[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015 年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 266-267.
[3] 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, 2005.
[4] 刘利敏, 朱俊博, 戴亚妮, 等. 藏药短管兔耳草总黄酮抗炎作用研究[J]. 中国药师, 2010, 13(4): 503-505.

[5] 曾金祥, 许兵兵, 李 敏, 等. 藏药短管兔耳草醇提取物降低急性高尿酸血症小鼠血尿酸水平及机制研究[J]. 中国新药杂志, 2015, 24(21): 2489-2493.
[6] 杨柏龄, 侯 茜, 胡 峰, 等. 短管兔耳草总黄酮降低阿尔茨海默病模型小鼠大脑皮层及海马组织炎症细胞因子的水平[J]. 细胞与分子免疫学杂志, 2016, 32(7): 881-885.
[7] 朱继孝, 张红阳, 李雪激, 等. 两种兔耳草对四氯化碳致肝损伤小鼠保护作用的比较研究[J]. 中药新药与临床药理, 2016, 27(2): 210-214.
[8] 王 燕, 张应鹏, 马兴铭. 短管兔耳草正丁醇提取物诱导胃癌 SGC-7901 细胞凋亡的研究[J]. 中成药, 2007, 29(5): 672-675.
[9] Taskova R M, Gotfredsen C H, Jensen S R. Chemotaxonomy of *Veroniceae* and its allies in the Plantaginaceae[J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(3): 286-301.
[10] 阳明福, 李玉元, 李伯刚, 等. 鞭打绣球中的一个新单萜苷[J]. 植物学报, 2004, 46(12): 1454-1457.
[11] 刘 娜, 张 娜, 夏 沙, 等. 藏药草叶兔耳草化学成分的研究[J]. 云南大学学报 (自然科学版), 2015, 37(2): 272-278.
[12] Chaudhuri R K, Sticher O. New iridoid glucosides and a lignan diglucoside from *Globularia alypum* L[J]. *Helv Chim Acta*, 1981, 64(1): 3-15.
[13] Sudo H. 10-O-Acylated iridoid glucosides from leaves of *Premna subscandens*[J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(7): 1231-1236.
[14] Yang X D, Li Z Y, Mei S X, et al. Two new phenylpropanoid esters of rhamnose from *Lagotis yunnanensis*[J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2003, 5(3): 223-226
[15] 杨 丹, 谢海辉. 法兰地草莓的芳香类和黄酮类成分[J]. 热带亚热带植物学报, 2017, 25(6): 617-624.
[16] 冯卫生, 陈 辉, 郑晓珂. 中华卷柏的化学成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(5): 654-656.
[17] Wang C Z, Yu D Q. Lignan and acetylenic glycosides from *Aster auriculatus*[J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(4): 711-717.
[18] Wang M, Shao Y, Li J, et al. Antioxidative phenolic glycosides from *sage* (*Salvia officinalis*) [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(3): 454-456.