

## 臭牡丹苯乙醇苷类化合物的分离鉴定

李友宾<sup>2\*</sup>, 李 军<sup>1</sup>, 李 萍<sup>2</sup>, 屠鹏飞<sup>1\*\*</sup>

(1. 北京大学 药学院, 北京 100083; 2. 中国药科大学 中药现代化教育部重点实验室, 江苏 南京 210038)

**摘要:** 目的 研究臭牡丹地上部分的化学成分。方法 采用大孔吸附树脂、硅胶、凝胶柱色谱和高效液相色谱进行分离纯化, 根据化合物的理化常数和光谱数据进行结构鉴定。结果 从臭牡丹地上部分的乙醇提取物中分离得到 10 个苯乙醇苷类化合物, 其化学结构分别确定为 clerodendronoside (1), acteoside (2), isoacteoside (3), cistanoside C (4), jionoside C (5), leucosceptoside A (6), cistanoside D (7), campneoside I (8), campneoside II (9), cistanoside F (10)。结论 化合物 1 为新化合物, 化合物 4~10 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 臭牡丹; 苯乙醇苷; clerodendronoside

中图分类号: R284.1; R284.2 文献标识码: A 文章编号: 0513 - 4870(2005)08 - 0722 - 06

## Isolation and characterization of phenylethanoid glycosides from *Clerodendron bungei*

LI You-bin<sup>1,2</sup>, LI Jun<sup>1</sup>, LI Ping<sup>2</sup>, TU Peng-fei<sup>1\*</sup>

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Modern Traditional Chinese Medicines, Ministry of Education, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** **Aim** To study the chemical constituents from *Clerodendron bungei* Steud. **Methods** The compounds were isolated and purified by various chromatographic techniques and identified by their physicochemical properties and spectral data. **Results** Ten phenylethanoid glycosides were isolated and identified as clerodendronoside (1), acteoside (2), isoacteoside (3), cistanoside C (4), jionoside C (5), leucosceptoside A (6), cistanoside D (7), campneoside I (8), campneoside II (9), cistanoside F (10). **Conclusion** Compound 1 is a new phenylethanoid glycoside, while compounds 4-10 are obtained from this plant for the first time.

**Key words:** *Clerodendron bungei*; phenylethanoid glycosides; clerodendronoside

臭牡丹 (*Clerodendron bungei* Steud.) 系马鞭草科植物, 在我国分布广泛, 有活血散瘀、消肿解毒之功效。主治痈疽、疔疮、乳腺炎、关节炎、湿疹、牙痛、痔疮和脱肛等症<sup>[1]</sup>, 民间有用于治疗糖尿病。臭牡丹化学成分研究报道较少, 目前从其中分离出的化合物有: 木栓酮 (friedlin)、蒲公英萜醇 (taraxerol)、赝萜醇 (cle roste rol)<sup>[2]</sup>、臭牡丹甾醇 (bungesterol)、桉桐酮 (clerodone)、 $\alpha$ -香树脂醇 ( $\alpha$ -amyrin)<sup>[3]</sup>、

Bungein A<sup>[4]</sup>、 $\beta$ -谷甾醇、蒲公英甾醇、算盘子酮、算盘子醇酮、算盘子二醇<sup>[5]</sup>、臭牡丹酮 A (bungone A)、臭牡丹酮 B (bungone B)<sup>[6]</sup>、类叶升麻苷 (acteoside)、异类叶升麻苷 (isoacteoside) 等<sup>[7]</sup>。为了寻找其有效成分, 本文对臭牡丹地上部分进行了化学成分研究, 从中分得 10 个苯乙醇苷类化合物, 通过波谱技术和化学方法, 鉴定化合物 1 为新化合物, 命名为 clerodendronoside, 其他 9 个为已知化合物, 其中化合物 4~10 为首次从该植物中分离得到 (图 1)。

化合物 1 黄色无定形粉末, mp 125~126 °C,  $[\alpha]_D^{20} + 11$  (MeOH, c 0.02), 具吸湿性, 易溶于水和甲醇, 遇  $FeCl_3 \cdot K_3[Fe(CN)_6]$  试剂显蓝色, 说明其含

收稿日期: 2004-12-15.

\* 现工作单位: 江苏省中医药研究院中药化学室, 南京 (210028).

\*\* 通讯作者 Tel / Fax: 86 - 10 - 82802750,

E-mail: pengfeitu@bjmu.edu.cn

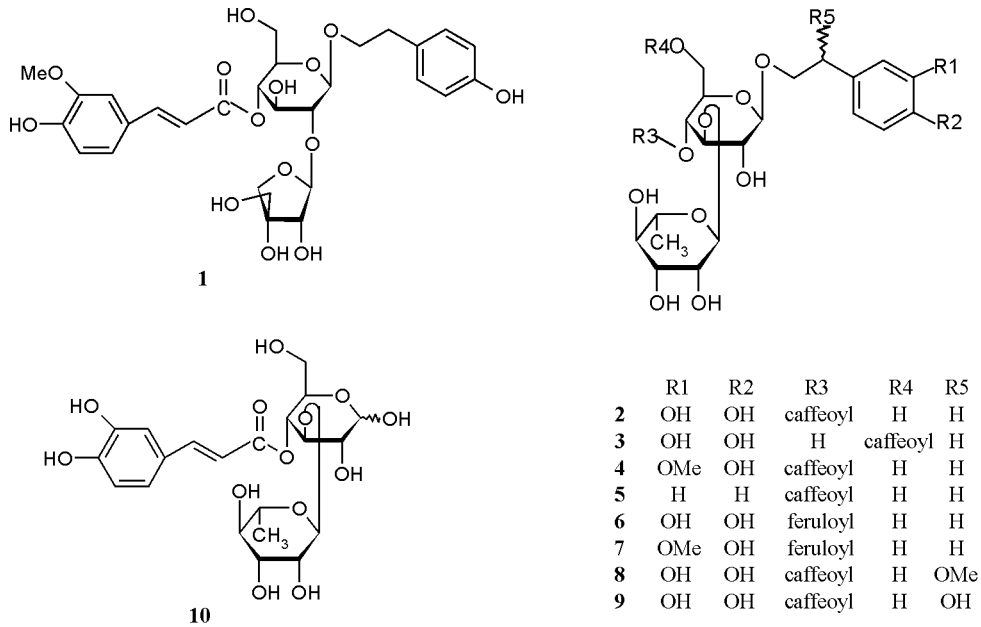


Figure 1 Structure of compounds 1-10

有酚羟基。Molish反应阳性,提示其为苷类化合物,酸水解,TLC检识有葡萄糖和芹糖的存在。UV<sub>365</sub>下显蓝色荧光,同时IR谱在3347 cm<sup>-1</sup>出现羟基的强吸收峰。ESI-TOF测定其相对分子质量为608,HR-ESI-MS确定其分子式为C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>14</sub>(实测值609.2145[M+H]<sup>+</sup>,计算值609.2177)。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$ : 6.73(1H, d,  $J$  = 2.1 Hz), 6.65(1H, dd,  $J$  = 7.2, 2.1 Hz), 6.55(1H, d,  $J$  = 7.2 Hz)的3个氢质子形成一组ABX系统。 $\delta$ : 7.21(1H, d,  $J$  = 15.9 Hz), 5.93(1H, d,  $J$  = 15.9 Hz)为反式双键的两个质子;<sup>13</sup>C NMR谱中 $\delta$  171.5, 150.6, 149.7, 149.7, 127.5, 126.6, 118.6, 113.4, 111.3, 58.3与反式阿魏酰基<sup>13</sup>C NMR谱数据基本一致,提示该化合物分子中存在一反式阿魏酰基。 $\delta$  6.44(2H, d,  $J$  = 7.5 Hz)和 $\delta$  6.71(2H, d,  $J$  = 7.5 Hz)为对位取代苯环上的4个芳香质子信号, HMBC谱显示 $\delta$  2.46(2H, *t*-like,  $J$  = 7.2 Hz)的质子与 $\delta$  132.7和 $\delta$  72.1的碳相关,表明结构中存在苯乙醇基。碳谱中 $\delta$  111.1, 79.2, 80.9, 73.5, 65.2的5个碳说明含有1位苷化芹糖, HMBC谱通过氢和碳的连接显示葡萄糖上的1, 2, 4位上的H质子 $\delta$ 值与正常值相比向低场位移,证明葡萄糖为1, 2, 4位苷化。HMBC谱显示葡萄糖的H-1''( $\delta$  4.07)和苯乙醇基CH<sub>2</sub>- $\alpha$ ( $\delta$  72.1)之间以及芹糖H-1'''( $\delta$  4.07)和葡萄糖的C-2''( $\delta$  79.9)之间存在相关峰,说明苯乙醇基接在葡萄糖的1位,芹糖的1位接在葡萄糖的2位。将化合

物1与darendoside A<sup>[8]</sup>对照,化学位移非常接近,不同的是葡萄糖的H-4''( $\delta$  4.65)向低场位移,显示其为酰化位点。从HMBC谱发现葡萄糖的H-4''( $\delta$  4.65)和阿魏酰基C=O'( $\delta$  171.5)之间有相关峰。可以推测葡萄糖的4位与阿魏酰基C=O相连。

综上所述,化合物1的结构被确定为 $\beta$ -(4-羟基)乙基-*O*- $\beta$ -D-呋喃芹糖-(1 $\rightarrow$ 2)-4-*O*-反式阿魏酰基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷[ $\beta$ -(4-hydroxyphenyl)ethyl-*O*- $\beta$ -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-4-*O*-*trans*-feruloyl- $\beta$ -D-glucopyranoside](图1)。经查阅,未见有报道,故确定为新化合物,命名为clerodendronoside,结构式见图1。最后通过HMQC和HMBC谱对<sup>1</sup>H NMR,<sup>13</sup>C NMR数据进行了归属(表1)。

## 实验部分

熔点测定用XT-4A显微熔点测定仪(北京市科仪电光仪器厂),温度未校正。红外光谱用AVATER-360红外光谱仪测定,KBr制片;紫外光谱用Shimadzu UV-2401 PC紫外分光光度计测定;旋光度测定用WZZ-1S数字式旋光仪(上海物理光学仪器厂),MeOH作溶剂,20℃测定;<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C NMR用AL-300傅立叶变换核磁共振波谱仪测定;ESI-TOF,HR-ESI-MS均用MDS Sciex Ostar(CABI, USA)测定;HPLC用Waters 600泵,Waters 2487 Dual  $\lambda$ 检测器,色谱柱Waters C<sub>18</sub>(7.8 mm  $\times$  300 mm)。

D101大孔吸附树脂为天津南开大学化工厂产

**Table 1** NMR data of compound **1** ( in D<sub>2</sub>O, <sup>1</sup>H NMR, 300 MHz; <sup>13</sup>C NMR, 75.45 MHz)

No.	δ <sub>H</sub> (mult., Hz)	δ <sub>C</sub>
Aglycone (A)		
1		132.3
2	6.44(1H, d, 7.5)	132.7
3	6.71(1H, d, 7.5)	117.9
4		156.7
5	6.71(1H, d, 7.5)	117.9
6	6.44(1H, d, 7.5)	132.7
α	4.04, 3.70(m)	72.1
β	2.46(2H, t-like, 7.2)	37.3
Ester moiety (E)		
1'	6.73(1H, d, 2.1)	127.5
2'	6.70(1H, br s)	111.3
3'		149.7
4'		150.6
5'	6.55(1H, d, 7.2)	118.6
6'	6.65(1H, dd, 7.2/2.1)	126.6
α'	5.93(1H, d, 15.9)	113.4
β'	7.21(1H, d, 15.9)	149.7
C=O'		171.5
Ome	3.49(3H, s)	58.3
Sugar moiety		
Glucose (Glc)		
1''	4.07(1H, d, 7.8)	103.7
2''	3.19(1H, dd, 8.1/9.3)	79.9
3''	3.37 <sup>a</sup>	79.7
4''	4.65(1H, t, 9.3)	68.9
5''	3.18 <sup>a</sup>	76.0
6''	3.74, 3.58	63.3
Rhamnose (Rha)		
Apiose (Api)		
1'''	5.16(1H, br s)	111.1
2'''	3.86(1H, br s)	79.2
3'''		80.9
4'''	3.70, 3.58(m)	73.5
5'''	3.47(2H, br s)	65.2
6'''		

<sup>a</sup> Signal pattern unclear due to overlapping

品,柱色谱用 Sephadex LH-20为 Amersham Pharmacia Biotech AB产品, ODS(100~200目)为北京欧亚新技术公司产品,硅胶(200~300目)为青岛海洋化工厂产品,薄层色谱用硅胶 RP-18 W<sub>F254s</sub>, 0.2 mm为 Merck公司产品,其余化学试剂均为国产分析纯。

臭牡丹采自河南信阳,经北京大学药学院药用植物教研室陈虎彪教授鉴定为 *Clerodendron bungei* Steud.,标本存北京大学中医药现代研究中心标本库。

**1 提取与分离**

干燥臭牡丹地上部分 6.9 kg,粉碎后用 EtOH 56 L回流提取 3次,过滤,合并滤液并减压回收溶

剂,得浸膏 2.32 kg。将浸膏悬浮于 5倍体积的水中,分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取。回收溶剂后得石油醚萃取物 102 g,乙酸乙酯萃取物 47 g,正丁醇萃取物 154 g,所余水层回收溶剂得水部位 315 g。取乙酸乙酯萃取物(47 g),经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮梯度洗脱(50:1~1:1),其中 Fr.120~138经 Sephadex LH-20柱色谱,甲醇-水(60:40→35:65)洗脱,最后,经 HPLC制备分离(EtOH-H<sub>2</sub>O 43:57)得到化合物 **1**(8.3 mg), **4**(16 mg), **5**(26 mg), **6**(12.8 mg), **7**(26 mg), **8**(11.5 mg);取正丁醇部位浸膏 154 g溶解于水中,水溶液经 D101大孔树脂柱色谱,用水及含水乙醇洗脱。将 20%及 50% EtOH洗脱物合并,共 49.2 g,经硅胶柱色谱,用 CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O(60:40:5)洗脱,Fr.1~10约 38 g,经 Sephadex LH-20柱色谱,MeOH-H<sub>2</sub>O(60:40)洗脱得化合物 **2**, **3**。Fr.6~12经 HPLC分离,流动相 MeOH-H<sub>2</sub>O(27:73)得到 **10**(15 mg, t<sub>R</sub> 19 min);取水部位浸膏 315 g,经 D101大孔树脂柱,用水及含水乙醇洗脱。将 30%乙醇洗脱液减压浓缩,再经 Sephadex LH-20柱(MeOH-H<sub>2</sub>O 60:40),Fr.37~58经 ODS柱 MeOH-H<sub>2</sub>O(1:10→5:10)梯度洗脱得化合物 **2**(79 mg), **3**(23 mg)和 **9**(32 mg)。

**2 结构鉴定**

化合物 **1** (**clerodendronoside**) 黄色无定形粉末, mp 125~126 °C, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +11 (MeOH, c 0.02)。UV(MeOH) λ<sub>max</sub>: 326 nm。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3 347 (OH), 1 696 (C=O), 1 596, 1 515, 1 453, 1 372, 1 251, 1 166, 1 120, 1 072, 1 027。<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR(表 1)。ESI-TOF m/z 607 [M-H]<sup>-</sup>, HR-ESI-MS m/z 609.217 0 [M+H]<sup>+</sup> (calcd. For C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>O<sub>14</sub>: 609.217 7)。

化合物 **2** (**acteoside**) 无定形粉末,具吸湿性。易溶于水 and 甲醇,遇 FeCl<sub>3</sub>-K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]试剂显蓝色;酸水解,TLC检识有葡萄糖和鼠李糖。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3 380 (OH), 1 696 (C=O), 1 628, 1 602, 1 515。<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>OH): aglycone δ: 6.68(1H, d, J=2.1 Hz, A-H-2), 6.65(1H, d, J=8.4 Hz, A-H-5), 6.54(1H, dd, J=8.4, 2.1 Hz, A-H-6), 2.78(2H, t, J=7.5 Hz, A-H-7); ester moiety δ: 7.58(1H, d, J=15.9 Hz, E-H-7), 7.04(1H, d, J=2.1 Hz, E-H-2), 6.93(1H, dd, J=8.1, 2.1 Hz, E-H-6), 6.69(1H, d, J=8.1 Hz, E-H-5), 6.26(1H, d, J=15.9 Hz, E-H-8); sugar moiety δ: 5.18(1H, d, J=1.8 Hz, rha-H-1), 4.35(1H, d, J=7.8 Hz, glu-H-1), 4.90

(1H, t,  $J = 9.2$  Hz, glu-H-4), 1.07 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, rha-H-6)。 $^{13}\text{C}$  NMR(表 2)。经与文献数据对照,各种数据与 acteoside<sup>[9]</sup>基本一致,因此确定化合物 2 为 acteoside。

**化合物 3 (isoacteoside)** 无定形粉末,具吸湿性。易溶于水和甲醇,遇  $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  试剂显蓝色;酸水解, TLC 检识有葡萄糖和鼠李糖。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3 280 (OH), 1 686 (C=O), 1 624, 1 602, 1 512。 $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): aglycone  $\delta$ : 6.39 (1H, br s, A-H-2), 6.24 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, A-H-5), 6.10 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, A-H-6), 2.36 (2H, m, A-H-7); ester moiety  $\delta$ : 6.94 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, E-H-7), 6.59 (1H, br s, E-H-2), 6.41 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, E-H-6), 6.36 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, E-H-5), 5.68 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, E-H-8); sugar moiety  $\delta$ : 4.94 (1H, br s, rha-H-1), 4.04 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, glu-H-1), 1.08 (3H, d,  $J = 6.3$  Hz, rha-H-6)。 $^{13}\text{C}$  NMR(表 2)。经与文献数据对照,各种数据与 isoacteoside<sup>[9]</sup>基本一致,因此确定化合物 3 为 isoacteoside。

**化合物 4 (cistanoside C)** 无定形粉末,具吸湿性。易溶于水和甲醇,遇  $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  试剂显蓝色。 $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): aglycone  $\delta$ : 6.72 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, A-H-2), 6.77 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, A-H-5), 6.67 (1H, br d,  $J = 8.4$  Hz, A-H-6), 2.82 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz, A-H-7); ester moiety  $\delta$ : 7.56 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, E-H-7), 7.04 (1H, br s, E-H-2), 6.94 (1H, br d,  $J = 8.1$  Hz, E-H-6), 6.80 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, E-H-5), 6.24 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, E-H-8); sugar moiety  $\delta$ : 5.18 (1H, br s, rha-H-1), 4.36 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, glu-H-1), 4.90 (1H, t,  $J = 9.2$  Hz, glu-H-4), 1.09 (3H, d,  $J = 6.3$  Hz, rha-H-6)。 $^{13}\text{C}$  NMR(表 2)。经与文献数据对照,各种数据与 cistanoside C<sup>[10]</sup>基本一致,因此确定化合物 4 为 cistanoside C。

**化合物 5 (jionoside C)** 褐色无定形粉末,具吸湿性。易溶于水和甲醇,遇  $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  试剂显蓝色; mp 130 ~ 131  $^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 10.2^\circ$  (MeOH,  $c$  0.05)。UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$ : 332, 244 nm。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3 401 (OH), 1 702 (C=O), 1 603, 1 519, 1 449, 1 372, 1 270, 1 158, 1 033。ESI-TOF  $m/z$ : 591  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ; HR-ESI-MS  $m/z$ : 593.225 0  $[\text{M} + \text{H}]^+$  (calcd.  $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{O}_3$ : 593.222 8)。 $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) aglycone (A)  $\delta$ : 7.26 (5H, m), 4.09, 3.76 (1H, m), 2.94 (2H, *t*-like,  $J = 7.2$  Hz,

A-H-7); ester moiety (E)  $\delta$ : 7.05 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, E-H-2), 6.76 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, E-H-5), 6.93 (1H, dd,  $J = 8.1/2.1$  Hz, E-H-6), 6.24 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, E-H-8), 7.56 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, E-H-7); sugar moiety glucose (glu) 4.37 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, glu-H-1), 3.36 (1H, dd,  $J = 8.1/9.0$  Hz, glu-H-2), 3.81 (1H, t,  $J = 9.3$  Hz, glu-H-3), 4.90 (1H, t,  $J = 9.6$  Hz, glu-H-4), 3.50 (1H, m, glu-H-5); rhamnose (Rha) 5.18 (1H, br s, rha-H-1), 1.08 (3H, d,  $J = 6.3$  Hz, rha-H-6)。 $^{13}\text{C}$  NMR(表 2)。经与文献数据对照,各种数据与 jionoside C<sup>[11]</sup>基本一致,因此确定化合物 5 为 jionoside C。

**化合物 6 (leucosceptoside A)** 无定形粉末,具吸湿性。易溶于水和甲醇,遇  $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  试剂显蓝色。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 42.5$  (MeOH,  $c$  1.59)。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3 400 (OH), 1 700 (C=O), 1 625, 1 515。 $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): aglycone  $\delta$ : 6.69 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, A-H-2), 6.65 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, A-H-5), 6.55 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.1$  Hz, A-H-6), 3.88 (3H, s, A-OCH<sub>3</sub>), 2.79 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz, A-H-7); ester moiety  $\delta$ : 7.63 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, E-H-7), 7.19 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, E-H-2), 7.07 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.5$  Hz, E-H-6), 6.79 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, E-H-5), 6.35 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, E-H-8); sugar moiety  $\delta$ : 5.19 (1H, br s, rha-H-1), 4.36 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, glu-H-1), 4.90 (1H, t,  $J = 9.2$  Hz, glu-H-4), 1.08 (3H, d,  $J = 5.4$  Hz, rha-H-6)。 $^{13}\text{C}$  NMR(表 2)。经与文献数据对照,各种数据与 leucosceptoside A<sup>[9]</sup>基本一致,因此确定化合物 6 为 leucosceptoside A。

**化合物 7 (cistanoside D)** 白色无定形粉末,具吸湿性,易溶于水和甲醇,遇  $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  试剂显蓝色。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3 421, 2 933, 1 704, 1 629, 1 595, 1 516, 1 440, 1 372。 $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): aglycone  $\delta$ : 6.79 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, A-H-5), 6.73 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, A-H-2), 6.67 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.1$  Hz, A-H-6), 3.87 (3H, s, A-OCH<sub>3</sub>), 2.82 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz, A-H-7); ester moiety  $\delta$ : 7.63 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, E-H-7), 7.19 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, E-H-2), 7.06 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.2$  Hz, E-H-6), 6.80 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, E-H-5), 6.34 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, E-H-8), 3.80 (3H, s, E-OCH<sub>3</sub>); sugar moiety  $\delta$ : 5.19 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, rha-H-1), 4.36 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, glu-H-1), 4.90 (1H, t,  $J = 9.2$  Hz, glu-H-4), 1.09 (3H, d,  $J = 6.3$  Hz, rha-H-6)。 $^{13}\text{C}$  NMR(表 2)。

**Table 2**  $^{13}\text{C}$  NMR (75.45 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) spectral data of compounds 2-10

C No.	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Agly									
1	131.4	133.1	132.9	140.0	131.4	132.9	132.5	133.8	
2	116.5	116.2	112.8	129.4	116.3	112.8	116.3	114.7	
3	144.7	144.9	146.9	130.0	144.7	147.4	146.9	146.1	
4	146.1	146.4	147.4	127.2	146.1	147.5	147.1	146.3	
5	117.1	119.2	117.1	130.0	117.1	117.1	118.8	116.1	
6	121.2	123.6	121.1	129.4	121.2	121.2	122.8	119.1	
7	36.6	37.5	36.5	71.9	36.6	36.5	74.7	73.7	
8	72.3	72.9	72.0	37.2	72.0	72.1	84.4	76.7	
OMe			56.5			56.5	58.5		
Ester moiety (E)									
1	127.6	129.2	127.6	127.5	127.6	127.6	129.3	127.6	127.6
2	114.7	118.5	115.1	114.6	111.7	111.7	117.9	114.6	115.4
3	146.8	146.8	147.5	146.9	147.9	147.5	147.1	146.8	148.3/148.2
4	149.8	149.7	149.9	149.8	150.8	149.4	150.3	149.8	149.4
5	116.3	118.7	116.5	116.5	116.5	116.5	118.8	116.5	116.7
6	123.2	125.4	123.2	123.2	124.4	124.4	125.7	123.2	123.5
7	148.0	148.8	148.0	115.2	149.4	149.4	146.9	148.1	146.4
8	115.2	117.6	114.6	148.0	115.1	115.0	115.0	115.2	114.6/114.5
9	168.3	171.4	168.3	168.3	168.2	168.3	170.9	168.2	168.8/168.7
OMe					56.4	56.5			
Sugar moiety									
Glc									
1	104.2	104.7	104.2	104.1	104.3	104.3	105.2	104.1	97.6/93.7
2	76.2	76.2	76.2	76.2	76.2	76.2	76.6	76.4	74.1/70.9
3	81.6	85.3	81.7	81.7	81.5	81.5	83.4	81.4	82.1/79.5
4	70.6	71.6	72.0	70.6	72.3	70.6	71.4	72.0	70.4/70.5
5	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.3	76.1	76.8/75.6
6	62.3	66.4	62.4	62.4	62.4	62.4	62.8	62.3	62.0/62.0
Rha									
1	103.1	103.8	103.1	103.1	103.1	103.0	104.3	103.0	103.0
2	72.0	74.0	72.0	72.0	72.3	72.1	72.5	73.6	71.6
3	72.3	73.0	72.3	72.3	73.8	72.3	74.4	72.3	71.9
4	73.8	74.7	73.8	73.8	73.8	73.8	74.7	74.3	73.4
5	70.4	71.6	70.4	70.4	70.4	70.4	72.1	70.4	70.5
6	18.5	19.4	18.4	18.4	18.4	18.4	19.9	18.5	18.3

经与文献数据对照,各种数据与 cistanoside D<sup>[10]</sup>基本一致,因此确定化合物 7 为 cistanoside D。

化合物 8 (campeneoside I) 白色无定形粉末,具吸湿性,易溶于水和甲醇,遇  $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  试剂显蓝色;酸水解, TLC 检识有葡萄糖和鼠李糖。  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 68.2$  (MeOH,  $c$  0.42)。 IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3384(OH), 1699(C=O), 1605, 1520, 1448, 1368, 1277, 1160, 1038。  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.64~7.00(6H, ArH), 7.46(1H, d,  $J = 15.0$  Hz, E-H-7), 6.15(1H, d,  $J = 15.0$  Hz, E-H-8), 3.07(3H, s,  $\beta\text{-OCH}_3$ ); sugar moiety  $\delta$ : 4.96(1H, d,  $J = 1.2$  Hz, rha-H-1), 4.28(1H, d,  $J = 8.1$  Hz, glu-H-1), 4.80(1H, br s, glu-H-4), 0.96(3H, d,  $J = 5.4$  Hz,

rha-H-6)。  $^{13}\text{C}$  NMR(表 2)。经与文献数据对照,各种数据与 campeneoside I<sup>[12]</sup>基本一致,因此确定化合物 8 为 campeneoside I。

化合物 9 (campeneoside II) 无定形粉末,具吸湿性, mp 125~126  $^{\circ}\text{C}$ 。  $[\alpha]_{\text{D}} - 45.8$  (MeOH,  $c$  0.45)。 IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3400(OH), 1700(C=O), 1630, 1515, 1453。  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OH}$ ): aglycone  $\delta$ : 6.68(1H, d,  $J = 2.7$  Hz, A-H-2), 6.65(1H, d,  $J = 8.4$  Hz, A-H-5), 6.54(1H, dd,  $J = 8.1$ , 2.1 Hz, A-H-6); ester moiety  $\delta$ : 7.56(1H, d,  $J = 15.6$  Hz, E-H-7), 7.04(1H, d,  $J = 2.1$  Hz, E-H-2), 6.93(1H, dd,  $J = 8.1$ , 2.1 Hz, E-H-6), 6.69(1H, d,  $J = 8.1$  Hz, E-H-5), 6.24(1H, d,  $J = 15.6$  Hz, E-H-8);

sugar moiety  $\delta$ : 5.19 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, rha-H-1), 4.35 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, glu-H-1), 5.19 (1H, t,  $J = 9.2$  Hz, glu-H-4), 1.08 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, rha-H-6)。<sup>13</sup>C NMR(表 2)。经与文献数据对照,各种数据与 campnoside II<sup>[12]</sup>基本一致,因此确定化合物 9 为 campnoside II。

化合物 10 (cistanoside F) 白色无定形粉末,具吸湿性,易溶于水和甲醇,遇  $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  试剂显蓝色。酸水解, TLC 检识有葡萄糖和鼠李糖。 $[\alpha]_D^{25} - 76.4$  (MeOH,  $c$  0.63)。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3 389, 2 933, 2 530, 1 696, 1 603, 1 521, 1 448, 1 370。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): ester moiety  $\delta$ : 7.64 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, E-H-7), 7.11 (1H, br s, E-H-2), 7.02 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, E-H-6), 6.85 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, E-H-5), 6.34 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, E-H-8); sugar moiety  $\delta$ : 5.18 (1H, br s, rha-H-1), 4.64 (1H, overlapped), 1.07 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, rha-H-6)。<sup>13</sup>C NMR(表 2)。经与文献数据对照,各种数据与 cistanoside F<sup>[13]</sup>基本一致,因此确定化合物 10 为 cistanoside F。

## References

- [ 1 ] Cui TY. *Differentiation Handbook of National Same Denomination and Confusable Varieties of Chinese Herbal Medicine* (全国重名易混中药鉴别手册) [ M ]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House. 1992. 86.
- [ 2 ] Ruan JN, Fu CH. Chemical constituents of *Cleodendrum bungei* Steud [ J ]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, **28**(7): 395 - 396.
- [ 3 ] Dong XP, Qiao RX, Guo L, *et al.* Study on the chemical constituents of *Cleodendrum bungei* Steud [ J ]. *Nat Prod Res Devt* (天然产物研究与开发), 2000, **11**(5): 8 - 10.
- [ 4 ] Yang H, Wang J, Mei SX, *et al.* A new peroxide compound from *Cleodendrum bungei* [ J ]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2000, **22**(2): 234 - 236.
- [ 5 ] Gao LM, Wei XM, He YQ. Studies on chemical constituents in of *Cleodendrum bungei* [ J ]. *China J Chin Mat Med* (中国中药杂志), 2003, **28**(11): 1042 - 1044.
- [ 6 ] Fan TP, Min ZD, Inuma M. Two novel diterpenoids from *Cleodendrum bungei* [ J ]. *Chem Pharm Bull*, 1999, **47**(12): 1797 - 1798.
- [ 7 ] Nagao T, Abe F, Okabe H. Antiproliferative constituents in the plant 7. Leaves of *Cleodendron bungei* and leaves and bark of *C. trichotomum* [ J ]. *Biol Pharm Bull*, 2001, **24**(11): 1338 - 1341.
- [ 8 ] Calis I, Saracoglu I, Basaran A. Two phenethyl alcohol glycosides from *Scutellaria orientalis* Subsp. *Pinnatifida* [ J ]. *Phytochemistry*, 1993, **32**(6): 1621 - 1623.
- [ 9 ] Miyase T, Koizumi A, Ueno NT, *et al.* Studies on the acyl glycosides from *Leucoseptnum japonicum* [ J ]. *Chem Pharm Bull*, 1982, **30**(8): 2732 - 2737.
- [ 10 ] Kobayashi H, Karasawa H, Miyase T, *et al.* Studies on the constituents of *Cistanchis herba*. IV [ J ]. *Chem Pharm Bull*, 1984, **32**(2): 3880 - 3885.
- [ 11 ] Sasaki H. Phenylpropanoid glycosides from *Rehmannia glutinosa* var. *purpurea* [ J ]. *Phytochemistry*, 1989, **28**(3): 875 - 879.
- [ 12 ] Imakura Y, Kobayashi S, Mima A. Bitter phenyl propanoid glycosides from *Campsis chinensis* [ J ]. *Phytochemistry*, 1985, **24**(1): 139 - 146.
- [ 13 ] Kobayashi H, Karasawa H, Miyase T, *et al.* Studies on the constituents of *Cistanchis herba*. V. Isolation and structures of two new phenylpropanoid glycosides, cistanosides E and F [ J ]. *Chem Pharm Bull*, 1985, **33**(5): 1452 - 1457.