

肉苁蓉化学成分研究

刘晓明¹, 姜勇¹, 孙永强², 徐新文², 屠鹏飞^{1*} (1. 北京大学天然药物与仿生药物国家重点实验室, 北京 100191; 2. 中国科学院新疆生态与地理研究所, 乌鲁木齐 830011)

摘要: 目的 研究肉苁蓉 (*Cistanche deserticola* Y. C. Ma) 的化学成分。方法 采用多种色谱方法进行分离, 利用光谱数据结合理化分析进行结构鉴定。结果 从肉苁蓉干燥肉质茎 70% 乙醇提取物中, 分离鉴定了 17 个化合物。分别为毛蕊花糖苷 (1)、2'-乙酰基毛蕊花糖苷 (2)、肉苁蓉苷 C (3)、肉苁蓉苷 D (4)、异毛蕊花糖苷 (5)、管花苷 B (6)、管花苷 E (7)、盐生肉苁蓉苷 D (8)、盐生肉苁蓉苷 E (9)、plantainoside C (10)、osmanthuside B₆(Z/E) (11a/b)、松果菊苷 (12)、8-表马钱子酸 (13) 和京尼平苷 (14)、ononin (15)、尿囊素 (16) 和半乳糖醇 (17)。结论 化合物 10、11a/b 和 15 为首次从本属植物中分离得到。化合物 7~9 为首次从本种植物中分离得到。

关键词: 肉苁蓉; 化学成分; 苯乙醇苷

中图分类号: R284 文献标志码: A 文章编号: 1001-2494(2011)14-1053-06

Study on Chemical Constituents of *Cistanche deserticola*

LIU Xiaoming¹, JIANG Yong¹, SUN Yong-qiang², XU Xinwen², TU Peng-fei^{1*} (1. State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University Health Science Center, Beijing 100191, China; 2. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Wulumuqi 830011, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the chemical constituents of *Cistanche deserticola* Y. C. Ma. **METHODS** Isolations were performed by various chromatographic techniques and structure elucidations were aided by the spectral data and physicochemical analyses. **RESULTS** Seventeen compounds were isolated from the dried stems of *C. deserticola*. Their structures were identified as acteoside (1), 2'-acetylacteoside (2), cistanoside C (3), cistanoside D (4), isoacteoside (5), tuboside B (6), tuboside E (7), sakaside D (8), sakaside E (9), plantainoside C (10), osmanthuside B₆(Z/E) (11a/b), echinacoside (12), 8-epiloganic acid (13), geniposide (14), ononin (15), allantoin (16) and galactitol (17). **CONCLUSION** Compounds 10, 11a/b and 15 were isolated for the first time from this genus plant and compounds 7-9 were isolated from the title plant for the first time.

KEY WORDS *Cistanche deserticola*; chemical constituents; phenylethanoid glycosides

肉苁蓉 (*Cistanche deserticola* Y. C. Ma), 又称荒漠肉苁蓉, 为《中国药典》2005 版和 2010 版收载的肉苁蓉的基原植物之一, 也是 1985 年版~2000 年版各版药典收载的肉苁蓉药材的唯一基原植物。具有补肾阳、益精血、润肠通便的功效, 常用于治疗男子阳痿、女子不孕、腰膝冷痛、血枯便秘等症^[1-3]。对肉苁蓉的化学成分, 日本学者小林弘美等进行了较系统的研究^[4-7], 但其论文是以盐生肉苁蓉 [*C. salsa* (C. A. Mey) G. Beck] 名义发表的, 后经屠鹏飞等鉴定原植物为肉苁蓉 (*C. deserticola*)^[8-9]。我国学者尽管也对肉苁蓉的化学成分有过研究, 但不是很系统和深入^[8-11]。因此, 为了进一步阐明肉苁蓉的化学物质基础, 同时为其生物活性和质量控制

研究提供化合物, 本实验对荒漠肉苁蓉进行了较为系统的化学成分研究。

利用多种色谱技术, 从肉苁蓉干燥肉质茎的 70% 乙醇提取物中, 分离鉴定了 17 个化合物。包括: 12 个苯乙醇苷类化合物, 分别为毛蕊花糖苷 (1)、2'-乙酰基毛蕊花糖苷 (2)、肉苁蓉苷 C (3)、肉苁蓉苷 D (4)、异毛蕊花糖苷 (5)、管花苷 B (6)、管花苷 E (7)、盐生肉苁蓉苷 D (8)、盐生肉苁蓉苷 E (9)、plantainoside C (10)、osmanthuside B₆(Z/E) (11a/b) 和松果菊苷 (12); 2 个环烯醚萜苷类化合物: 8-表马钱子酸 (13) 和京尼平苷 (14); 其他类型化合物 3 个: 芒柄花苷 (15)、尿囊素 (16) 和半乳糖醇 (17)。化合物 10、11a/b 和 15 为首次从本

基金项目: “重大新药创制”科技重大专项 (2009ZX09308-004, 2009ZX09311-004); 教育部新世纪优秀人才计划 (1985-2-102-113); 科技部十五攻关项目 (2001BA701A41, 2001BA701A55-34); 中国科学院“西部之光”人才培养计划“联合学者”项目 (HX200901)

作者简介: 刘晓明, 女, 博士 研究方向: 天然药物活性成分与新药研究 * 通讯作者: 屠鹏飞, 男, 教授 研究方向: 天然药物活性成分与新药研究 Tel (010) 82802750 E-mail pengfeitu@bjnu.edu.cn

属植物中分离得到; 化合物 7~9 为首次从本种植物中分离得到。

1 仪器与试剂

紫外分光光度仪 (TU-1901 型); 核磁共振波谱仪 (瓦里安 UNIFY PLUS 500 型和 JEOL JNM-A300 型, TMS 作内标); 高效液相色谱仪: Waters 600 高效液相系统, ChromStation™ 数据处理系统; 冷冻干燥仪 (德国产 Christ alpha 2-4 主机)。硅胶包括薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄、硅胶 H (10~40 μm) 及柱色谱用硅胶 (100~200 目、200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品; 反相硅胶 (RP-18 Pharmacia 公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 聚酰胺薄膜 (浙江黄岩市四青生化材料厂)。常规提取分离用溶剂均为分析纯; 甲醇、乙腈为色谱纯。

肉苁蓉药材采于内蒙古阿拉善左旗, 经北京大学药学院屠鹏飞教授鉴定为列当科植物肉苁蓉 (*Cistanche deserticola*) 带鳞叶的肉质茎。

2 提取与分离

荒漠肉苁蓉干燥肉质茎 20 kg 用体积分数 70% 乙醇 8 倍量热回流提取 3 次, 60 °C 以下减压回收乙醇, 得稠膏。用水悬浮后, 依次以石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。正丁醇层萃取物 (240 g) 首先用 AB-8 型大孔树脂进行粗分, 依次用水, 体积分数 20%、40%、60% 和 95% 乙醇进行洗脱。其中水洗脱部位加入适量体积分数 95% 乙醇, 析出大量白色结晶, 反复重结晶得到化合物 17 (4 g)。滤液部分经 Sephadex LH-20 和 HPLC 纯化后得到化合物 14 (800 mg)。大孔树脂体积分数 20% 乙醇洗脱部位以硅胶柱色谱分离, 依次采用 CHCl₃-MeOH-H₂O (9:1:0.1~1:2:0) 梯度洗脱。流分 38~39 合并, 用半制备 HPLC 分离纯化得到化合物 11a/b (32 mg) 及 16 (22 mg)。流分 50 析出大量白色结晶, 经甲醇淋洗后, 得到化合物 13 (1 g)。流分 51~54 合并, 用 Sephadex IH-20 柱色谱分离, 以体积分数 10%~50% MeOH 水溶液为洗脱剂, 得到 26 个流分。流分 10~12 经 HPLC 纯化后, 得到化合物 10 (21 mg)。流分 14~19 经纯化得化合物 4 (10 mg)。流分 56~58 经 Sephadex IH-20 和 HPLC 纯化, 得化合物 12 (30 mg)。流分 10~13 经 HPLC 纯化得化合物 7 (9 mg)。

正丁醇层大孔树脂体积分数 40% 乙醇洗脱部位用 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 以体积分数 10%~

60% MeOH 水溶液进行洗脱, 得到 22 个流分。流分 5~7 合并, 再次以硅胶柱色谱进行分离, 以 CHCl₃-MeOH-H₂O (15:1:0.1~1:2:0) 不同比例的溶液梯度洗脱, 得到 21 个流分。其中, 流分 4 经 HPLC 纯化后得到化合物 15 (19 mg); 流分 8~10 合并后用半制备型 HPLC 进行分离得到化合物 3 (9 mg), 2 (48 mg), 8 (11 mg), 9 (20 mg); 流分 12~17 合并后经 HPLC 纯化后得到化合物 1 (400 mg); 流分 10~16 合并, 用硅胶柱色谱进行分离, 以 CHCl₃-MeOH-H₂O (15:1:0.1~1:2:0) 不同比例的溶液梯度洗脱, 得到 12 个流分。其中流分 4~6 合并后用半制备型 HPLC 进行分离得到化合物 5 (90 mg), 6 (480 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 ESIMS m/z 625 [M-H]⁻, 浅黄色无定形粉末, TLC 经 5% FeCl₃ 显色呈蓝灰色, UV₃₆₅ 下显亮蓝色荧光。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 0.94 (3H, d, J = 6.5 Hz R-CH₃), 2.68 (2H, m, A-β), 3.10 (1H, t, J = 9.5 Hz R-4), 3.59 (1H, m, A-α), 3.68 (1H, m, G-6), 3.86 (1H, m, A-α), 4.33 (1H, d, J = 8.0 Hz G-1), 4.69 (1H, t, J = 9.5 Hz G-4), 5.00 (1H, s, R-1), 6.18 (1H, d, J = 16.0 Hz E-α), 6.48 (1H, dd, J = 8.0, 1.5 Hz A-6), 6.61 (1H, s, A-2), 6.62 (1H, d, J = 7.5 Hz A-5), 6.74 (1H, brd, J = 7.5 Hz E-5), 6.95 (1H, brd, J = 7.5 Hz E-6), 7.01 (1H, s, E-2), 7.44 (1H, d, J = 16.0 Hz E-β)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献^[4]报道的毛蕊花糖苷 (acteoside) 一致。

化合物 2 ESIMS m/z 665 [M-H]⁻, 浅棕色无定形粉末, TLC 经 5% FeCl₃ 显色呈蓝灰色, UV₃₆₅ 下显亮蓝色荧光。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 0.90 (3H, d, J = 6.0 Hz R-CH₃), 1.96 (3H, s, OAc), 2.58 (2H, m, A-β), 3.06 (1H, t, J = 9.5 Hz R-4), 3.88 (1H, m, A-α), 3.93 (1H, t, J = 9.5 Hz G-3), 4.59 (1H, s, R-1), 4.66 (1H, d, J = 8.5 Hz G-1), 4.80 (1H, t, J = 9.5 Hz G-4), 6.21 (1H, d, J = 16.0 Hz E-α), 6.42 (1H, dd, J = 8.0, 1.5 Hz A-6), 6.56 (1H, d, J = 1.5 Hz A-2), 6.60 (1H, d, J = 8.0 Hz A-5), 6.75 (1H, d, J = 8.5 Hz E-5), 6.96 (1H, brd, J = 8.0 Hz E-6), 7.02 (1H, d, J = 2.0 Hz E-2), 7.46 (1H, d, J = 16.0 Hz E-β)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献^[4]报道的 2'-乙酰基毛蕊花糖苷 (2'-acetylacteoside) 一致。

化合物 3 ESIMS m/z 637 [M-H]⁻, 浅棕色

无定形粉末, TLC 经 5% FeCl₃ 显色呈蓝灰色, UV₃₆₅ 下显亮蓝色荧光。¹H-NMR (500 MHz CD₃OD) δ 1.08 (3H, d, J = 6.0 Hz, R-CH₃), 2.82 (2H, m, A-β), 3.83 (3H, s, OCH₃), 4.08 (1H, m, A-α), 4.38 (1H, d, J = 8.0 Hz, G-1), 5.15 (1H, s, R-1), 6.26 (1H, d, J = 16.0 Hz, E-α), 6.70 (2H, m, A-6, A-2), 6.76 (1H, d, J = 8.0 Hz, A-5), 6.84 (1H, brd, J = 8.0 Hz, E-5), 6.95 (1H, d, J = 8.0 Hz, E-6), 7.05 (1H, brs, E-2), 7.59 (1H, d, J = 16.0 Hz, E-β)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与文献^[5]报道的肉苁蓉苷 C (cistanoside C) 一致。

化合物 4 ESI-MS *m/z* 651[M - H]⁻, 浅棕色

无定形粉末, TLC 经 5% FeCl₃ 显色呈蓝灰色, UV₃₆₅ 下显亮蓝色荧光。¹H-NMR (500 MHz CD₃OD) δ 1.08 (3H, d, J = 6.0 Hz, R-CH₃), 2.82 (2H, m, A-β), 3.83 (3H, s, A-OCH₃), 3.88 (3H, s, E-OCH₃), 4.06 (1H, m, A-α), 4.38 (1H, d, J = 8.0 Hz, G-1), 5.19 (1H, s, R-1), 6.36 (1H, d, J = 16.0 Hz, E-α), 6.70~6.86 (4H, m, A-6, A-2, A-5, E-5), 7.05 (1H, d, J = 8.0 Hz, E-6), 7.19 (1H, brs, E-2), 7.65 (1H, d, J = 16.0 Hz, E-β)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与文献^[5]报道的肉苁蓉苷 D (cistanoside D) 一致。

表 1 苯乙醇苷类化合物¹³C-NMR 数据 (DM SO-d₆)

Tab 1 ¹³C-NMR data of phenylethanoids (DM SO-d₆)

No	1	2	3 ¹⁾	4 ¹⁾	5	6 ¹⁾	7	8	9	10 ¹⁾	11a/b	12
Aglycone	129.2	129.3	131.5	131.5	129.3	131.6	131.7	128.9	131.8	131.4	128.5	129.2
1	115.6	115.3	113.7	113.7	115.5	117.0	117.1	129.9	113.9	116.5	115.0	115.4
3	145.0	144.9	148.8	148.8	145.0	145.7	145.9	115.1	148.7	144.7	129.7	144.8
4	143.0	143.5	145.9	145.9	143.5	144.2	144.4	155.7	145.8	146.2	155.6	143.1
5	116.4	116.3	116.5	116.5	116.3	116.1	116.2	115.1	116.0	117.1	129.7	116.3
6	119.6	119.5	122.4	122.4	119.5	121.2	121.3	129.9	122.3	121.3	115.0	119.5
α	70.4	69.9	72.3	72.3	70.6	72.3	72.5	70.0	71.9	72.3	70.3	70.4
β	35.1	34.6	36.7	36.7	35.1	36.1	36.2	34.5	36.6	36.7	34.9	34.9
OCH ₃			56.4	56.4					56.3			
Ester 1	125.6	125.4	127.6	127.6	125.4	127.5	126.9	125.5	127.6	127.7	125.4/125.0	125.4
2	114.8	114.8	114.6	111.7	114.9	115.1	131.3	114.7	115.2	111.6	132.6/130.4	114.7
3	145.6	145.6	146.8	150.8	145.6	146.4	116.8	145.7	146.7	150.7	115.7/115.1	145.7
4	148.5	148.6	149.8	149.4	1481.6	1491.3	1611.3	1481.8	1491.6	1491.4	1591.9/1581.9	1481.4
5	1151.8	1151.7	1161.1	1161.5	1151.8	1161.5	1161.8	1151.9	1161.5	1161.4	1151.7/1151.1	1151.7
6	1211.6	1211.5	1231.2	1241.6	1211.4	1231.1	1311.3	1211.7	1231.2	1241.3	1321.6/1301.4	1211.4
A	1131.6	1131.6	1151.2	1151.1	1131.7	1141.6	1141.6	1131.4	1141.5	1151.2	1141.9/1141.0	1131.4
B	1451.6	1451.4	1481.0	1471.9	1451.3	1471.1	1471.7	1461.1	1481.2	1471.1	1441.8/1431.4	1451.5
C	1651.8	1651.6	1681.3	1681.2	1661.6	1691.0	1681.0	1651.8	1681.1	1691.1	1661.6/1651.8	1651.9
OCH ₃				56.4						56.5		
Glucose 21	1021.3	991.2	1041.2	1041.2	1021.6	1011.6	1011.6	991.1	1011.8	1041.5	1021.5	1021.1
2	741.5	731.5	761.0	761.0	741.4	741.6	751.0	731.6	751.1	751.7	741.1	741.4
3	791.1	781.0	811.6	811.6	801.8	821.4	801.3	781.2	801.5	841.0	801.9	781.9
4	691.2	691.4	701.4	701.4	681.5	701.1	701.7	691.0	701.6	701.1	681.5	691.1
5	741.6	741.5	761.2	761.2	731.7	751.1	761.0	741.6	761.1	751.4	731.6	731.0
6	601.8	601.4	621.4	621.4	631.4	641.2	621.1	601.5	621.2	641.7	631.4	681.0
CH ₃ CO ₂ CH ₃		201.6				201.8	201.9	201.7	201.8			
CO		1691.7				1711.6	1711.4	1691.3	1711.3			
Rhamnose 21	1011.3	1021.0	1031.0	1031.0	1001.6	1021.8	1031.1	1021.1	1031.3	1021.7	1001.6	1011.1
2	701.6	701.8	721.2	721.2	701.6	711.9	711.8	701.1	721.6	721.5	701.6	701.4
3	701.4	701.1	721.0	721.0	701.3	711.7	711.8	701.2	711.9	721.4	701.2	701.1
4	711.7	711.4	731.8	731.8	721.1	731.5	731.5	711.5	731.6	741.0	721.1	711.6
5	681.8	681.9	701.6	701.6	681.1	701.2	701.7	691.4	701.8	701.4	681.1	681.7
6	181.2	181.2	181.4	181.4	171.9	171.8	181.4	181.3	181.5	171.9	171.8	181.0
Glucose 21												1031.2
2												731.4
3												761.4
4												691.9
5												761.7
6												601.9

注: ¹⁾ CD₃OD 为溶剂

Note: ¹⁾ in CD₃OD

化合物 5 ESIMS m/z 625[M - H]⁻, 棕色无定形粉末, TLC 经 5% FeCl₃ 显色呈蓝灰色, UV₃₆₅ 下显亮蓝色荧光。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 1110(3H, d, J = 610 Hz, R₂CH₃), 2169(2H, m, A2B), 3159(1H, m, A2A), 3180(1H, m, A2A), 4128(1H, d, J = 814 Hz, G21), 5105(1H, s, R21), 6128(1H, d, J = 1516 Hz, E2A), 6146(1H, dd, J = 811, 118 Hz, A26), 6159(1H, brs, A22), 6160(1H, brd, A25), 6174(1H, brd, J = 811 Hz, E25), 6195(1H, dd, J = 814, 115 Hz, E26), 7105(1H, d, J = 115 Hz, E22), 7147(1H, d, J = 1519 Hz, E2B)。¹³C NMR 数据见表 1。以上 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献^[14] 报道的异毛蕊花糖苷 (isoacteoside) 一致。

化合物 6 ESIMS m/z 665[M - H]⁻, 浅黄色无定形粉末, TLC 经 5% FeCl₃ 显色呈蓝灰色, UV₃₆₅ 下显亮蓝色荧光。¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ 1123(3H, d, J = 615 Hz, R₂CH₃), 1196(3H, s, OA_c), 2166(2H, m, A2B), 3195(1H, m, A2A), 4144(1H, d, J = 810 Hz, G21), 4181(1H, s, R21), 6128(1H, d, J = 1610 Hz, E2A), 6149(1H, dd, J = 810, 210 Hz, A26), 6162(1H, d, J = 210 Hz, A22), 6164(1H, d, J = 810 Hz, A25), 6177(1H, d, J = 810 Hz, E25), 6190(1H, dd, J = 815, 210 Hz, E26), 7104(1H, d, J = 210 Hz, E22), 7156(1H, d, J = 1610 Hz, E2B)。¹³C NMR 数据见表 1。以上 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献^[14] 报道的管花苷 B (tubuloside B) 一致。

化合物 7 棕色无定形粉末, ESIMS m/z : 649 [M - H]⁻, TLC 经 5% FeCl₃ 显色呈蓝灰色, UV₃₆₅ 下显亮蓝色荧光。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 1107(3H, d, J = 610 Hz, R₂CH₃), 1187(3H, s, OA_c), 2166(2H, m, A2B), 4126(1H, d, J = 810 Hz, G21), 5102(1H, s, R21), 6140(1H, d, J = 1610 Hz, E2A), 6140~6160(3H, m, A26, A22, A25), 6174(2H, d, J = 810 Hz, E23, E25), 6195(2H, d, J = 810 Hz, E22, E26), 7146(1H, d, J = 1610 Hz, E2B)。¹³C NMR 数据见表 1。以上 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献^[12] 报道的管花苷 E (tubuloside E) 一致。

化合物 8 ESIMS m/z 649[M - H]⁻, 浅棕色无定形粉末, TLC 经 5% FeCl₃ 显色呈蓝灰色, UV₃₆₅ 下显亮蓝色荧光。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 0192(3H, d, J = 610 Hz, R₂CH₃), 1198(3H, s, OA_c), 2167(2H, m, A2B), 4161(1H, s, R21), 4162(1H, d, J = 810 Hz, G21), 6163(2H, d, J = 811 Hz, A23, A25), 6175(1H, d, J = 814 Hz, E25), 6195~7100(3H,

m, A22, A26, E26), 7102(1H, s, E22), 7147(1H, d, J = 1610 Hz, E2B)。¹³C NMR 数据见表 1。以上 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献^[13] 报道的盐生肉苁蓉苷 D (salsaside D) 一致。

化合物 9 ESIMS m/z 679[M - H]⁻, 浅黄色无定形粉末, TLC 经 5% FeCl₃ 显色呈蓝灰色, UV₃₆₅ 下显亮蓝色荧光。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 0194(3H, d, J = 610 Hz, R₂CH₃), 1187(3H, s, OA_c), 2168(2H, m, A2B), 3111(1H, t, J = 910 Hz, R24), 3148(1H, m, A2A), 3175(3H, s, OCH₃), 3192(1H, m, A2A), 4136(1H, d, J = 715 Hz, G21), 4172(1H, t, J = 915 Hz, G24), 5104(1H, s, R21), 6118(1H, d, J = 1615 Hz, E2A), 6163(1H, brd, J = 810 Hz, A26), 6169(1H, brd, A25), 6175(1H, brd, J = 715 Hz, E25), 6184(1H, brs, A22), 6195(1H, brd, J = 715 Hz, E26), 7102(1H, brs, E22), 7146(1H, d, J = 1615 Hz, E2B)。¹³C NMR 数据见表 1。以上 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献^[14] 报道的盐生肉苁蓉苷 E (salsaside E) 一致。

化合物 10 ESIMS m/z 637[M - H]⁻, 浅黄色无定形粉末, TLC 经 5% FeCl₃ 显色呈蓝灰色, UV₃₆₅ 下显亮蓝色荧光。¹H NMR (300 MHz, CD₃OD) δ 1124(3H, d, J = 613 Hz, R₂CH₃), 2123(2H, m, A2B), 3177(3H, s, OCH₃), 4133(1H, d, J = 718 Hz, G21), 5118(1H, s, R21), 6127(1H, d, J = 1610 Hz, E2A), 6153(1H, dd, J = 811, 115 Hz, A26), 6162(1H, d, J = 811 Hz, A25), 6167(1H, d, J = 115 Hz, A22), 6180(1H, brd, J = 715 Hz, E25), 7101(1H, brd, J = 715 Hz, E26), 7116(1H, d, J = 115 Hz, E22), 7157(1H, d, J = 1610 Hz, E2B)。¹³C NMR 数据见表 1。以上 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献^[15] 报道的 plan2taioside C 一致。

化合物 11 ESIMS m/z 607[M - H]⁻, 浅黄色无定形粉末, TLC 经 5% FeCl₃ 显色呈蓝灰色, UV₃₆₅ 下显亮蓝色荧光。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 1107(3H, d, J = 610 Hz, R₂CH₃), 2171(2H, m, A2B), 4126(1H, d, J = 810 Hz, G21), 5129(1H, s, R21), 5176(1H, d, J = 1310 Hz, Ea2A), 6139(1H, d, J = 1610 Hz, Eb2A), 6159(2H, d, J = 810 Hz, Ab23, 5), 6160(2H, d, J = 810 Hz, Aa23, 5), 6173(2H, d, J = 815 Hz, Ea23, 5), 6176(2H, d, J = 815 Hz, Eb23, 5), 6184(1H, d, J = 1310 Hz, Ea2B), 6197(2H, d, J = 815 Hz, Aa22, 6), 6199(2H, d, J = 815 Hz, Ab22, 6), 7149(2H, d, J = 815 Hz, Eb22, 6), 7153(1H, d,

$J = 1610 \text{ Hz}$ Eb2B), 7164 (2H, d, $J = 815 \text{ Hz}$, Ea22, 6)。 ^{13}C NMR 数据见表 1。以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献^[16]报道的 osmanthuside B₆(Z/E)一致。

化合物 12 浅黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 785[M-H]⁻, TLC 经 5% FeCl₃ 显色呈蓝灰色, UV₃₆₅ 下显亮蓝色荧光。 ^1H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 0194 (3H, d, $J = 615 \text{ Hz}$, RCH₃), 2168 (2H, m, A2 B), 3186 (1H, m, A2A), 4116 (1H, d, $J = 810 \text{ Hz}$, Gc21), 4133 (1H, d, $J = 810 \text{ Hz}$, G21), 4169 (1H, t, $J = 915 \text{ Hz}$, G24), 5100 (1H, s, R21), 6118 (1H, d, $J = 1610 \text{ Hz}$, E2A), 6148 (1H, dd, $J = 810, 210 \text{ Hz}$, A26), 6162 (1H, d, $J = 715 \text{ Hz}$, A25), 6174 (1H, d, $J = 715 \text{ Hz}$, E25), 6199 (1H, dd, $J = 715, 115 \text{ Hz}$, E26), 7101 (1H, s, E22), 7148 (1H, d, $J = 1610 \text{ Hz}$, E2B)。 ^{13}C NMR 数据见表 1。以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献^[4]报道的松果菊苷 (echinacoside) 一致。

化合物 13 白色针晶。ESI-MS m/z : 375[M-H]⁻。 ^1H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 0194 (3H, d, $J = 712 \text{ Hz}$, CH₃), 2139 (1H, m, H29), 2185 (1H, m, H25), 2195 (1H, t, $J = 814 \text{ Hz}$, G22), 3141 (1H, dd, $J = 1114, 517 \text{ Hz}$, G26), 3165 (1H, m, H27), 4111 (1H, dd, $J = 1018, 514 \text{ Hz}$, G26), 4147 (1H, d, $J = 814 \text{ Hz}$, G21), 5136 (1H, d, $J = 412 \text{ Hz}$, H21), 7129 (1H, s, H23)。硅胶 TLC 行为与标准品一致。以上 ^1H NMR 数据与文献^[17]报道的 8 表马钱子酸 (82epilo2ganic acid) 一致。

化合物 14 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 387[M-H]⁻。 ^1H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 2101 (1H, m, H26), 2166 ~ 2173 (2H, m, H29, H26), 2194 ~ 3120 (5H, m, H25, G22, G23, G24, G25), 3140 (1H, m, G26), 3164 (3H, s, COOCH₃), 3166 (1H, m, G26), 4100 (1H, d, $J = 1410 \text{ Hz}$, H210), 4111 (1H, d, $J = 1410 \text{ Hz}$, H210), 4152 (1H, d, $J = 718 \text{ Hz}$, G21), 5112 (1H, d, $J = 712 \text{ Hz}$, H21), 5168 (1H, s, H27), 7147 (1H, s, H23)。 ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ 3415 (C25), 3810 (C26), 4518 (C29), 5110 (COOCH₃), 5913 (C210), 6110 (G26), 7010 (G24), 7313 (G22), 7616 (G25), 7712 (G23), 9517 (C21), 9816 (G21), 11019 (C24), 12514 (C27), 14411 (C28), 15116 (C23), 16619 (C211)。以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献^[7]报道的京尼平苷 (geniposide) 一致。

化合物 15 白色粉末, mp 168 ~ 169 e。FeCl₃ 反应为阴性。硅胶 TLC 行为与标准品对照一致。

^1H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8145 (1H, s, H22), 8106 (1H, d, $J = 910 \text{ Hz}$, H25), 7154 (2H, d, $J = 817 \text{ Hz}$, H22c, 6c), 7124 (1H, s, H28), 7116 (1H, brd, $J = 910 \text{ Hz}$, H26), 7101 (2H, d, $J = 817 \text{ Hz}$, H23c, 5c), 5111 (1H, d, $J = 616 \text{ Hz}$), 3179 (3H, s, OCH₃)。 ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ 17417 (C24), 16115 (C27), 15910 (C24c), 15710 (C29), 15316 (C22), 13011 (C22c, 6c), 12710 (C25), 12410 (C21c), 12314 (C23), 11814 (C210), 11516 (C26), 11316 (C23c, 5c), 10314 (C28), 10010 (C21d), 7712 (C25d), 7615 (C23d), 7311 (C22d), 6916 (C24d), 6016 (C26d), 5512 (OCH₃)。以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献^[18]报道的芒柄花苷 (ononin) 一致。

化合物 16 无色粉末状结晶。 ^1H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 5125 (1H, dd, $J = 112, 811 \text{ Hz}$, H24), 5176 (2H, s, H28), 6186 (1H, d, $J = 811 \text{ Hz}$, H26), 8103 (1H, s, H23), 10151 (1H, s, H21)。 ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ 6216 (C24), 15619 (C22), 15715 (C27), 17317 (C25)。以上 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献^[19]报道的尿囊素 (allantoin) 一致。

化合物 17 无色针状结晶, mp 168 ~ 169 e。5% 硫酸乙醇显色为黑灰色, TLC 行为与标准品比较, 基本一致, 鉴定为半乳糖醇。

REFERENCES

- [1] Ch. P (2010) Vol.1 (中国药典 2010 年版一部) [S]. 2010-126.
- [2] YANG J S. Cistanches Herba [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2011, 46(12): 881.
- [3] TU P F, JIANG Y, GUO Y H, *et al*. Review on the research progress and industry development of Cistanches Herba [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2011, 46(12): 882-887.
- [4] KOBAYASHI H, OGUCHI H, TAKIZAWA N, *et al*. New phenylethanoid glycosides from *Cistanche tubulosa* (SCHENK) Hook. f. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(8): 330923314.
- [5] KOBAYASHI H, KARASAWA H, MIYASE T, *et al*. Studies on the constituents of Cistanches Herba - IV [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(10): 388023885.
- [6] KOBAYASHI H, KARASAWA H, MIYASE T, *et al*. Studies on the constituents of Cistanches Herba - III [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(8): 300923014.
- [7] KOBAYASHI H, KARASAWA H, MIYASE T, *et al*. Studies on the constituents of Cistanches Herba [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(9): 364523650.
- [8] MORIYA A, TU P F, KARASAWA D, *et al*. Pharmacognostical studies of Cistanches Herba (I) [J]. *Nat Med*, 1995, 49(4): 3832393.
- [9] MORIYA A, TU P F, KARASAWA D, *et al*. Pharmacognostical studies of Cistanches Herba (II) [J]. *Nat Med*, 1995, 49(4): 3942400.
- [10] TU P F, HE Y P, LOU Z C. Studies on the chemical constituents of desert living Cistanche (*Cistanche deserticola*) [J]. *Nat Prod Res Develop* (天然产物研究与开发), 1997, 9(2): 7210.

- [11] CHEN M H, LU F S, XU J P. Studies on the chemical constituents of *Cistanche deserticola* Y. C. Ma [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1993 18 (7): 424-246.
- [12] XU W H, QIU S X, ZHAO J H, et al. Studies on the chemical constituents of Desertliving Cistanche (*Cistanche deserticola*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994 25 (10): 5092-513.
- [13] XU Z H, YANG J S, LV R M, et al. Studies on the chemical constituents of Desertliving Cistanche (*Cistanche deserticola*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999 30 (4): 2442-246.
- [14] YOSHIZAWA F, DEYAMA T, TAKIZAWA N, et al. The constituents of *Cistanche tubulosa* (SCHRENK) Hook f II [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990 38 (7): 1927-1930.
- [15] LEIL, JIANG Y, LU X M, et al. New glycosides from *Cistanche salsa* [J]. *Helv Chim Acta*, 2007 90(1): 79285.
- [16] MIYASE T, ISHINO M, AKAHORI C, et al. Phenylethanoid glycosides from *Plantago asiatica* [J]. *Phytochemistry*, 1991 30 (6): 2015-2018.
- [17] SUGIYAMA M, KIKUCHI M. Studies on the constituents of *Osmorhiza species* VI Structures of phenylpropanoid glycosides from the leaves of *Osmorhiza asiatica* nakai [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990 38 (11): 2953-2955.
- [18] LU Y, ZHAO Y Y, TU G Z, et al. Flavonoids from the roots of *Hedysarum gmelinii* [J]. *Biodivers Syst Ecol*, 2005 33 (8): 809-812.
- [19] CUI B, MOTOYUKI N, JUNEIK, et al. Chemical constituents of *Astragalus senen* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993 41 (1): 1782-182.

(收稿日期: 2010209218)

中药肉苁蓉接种技术的研究

张雄杰^{1,2}, 盛晋华^{1*}, 额登塔娜¹ (1 内蒙古农业大学, 呼和浩特 010019; 2 内蒙古国际绿洲特色生物资源研发中心, 呼和浩特 010018)

摘要: 目的 有效提高管花肉苁蓉和荒漠肉苁蓉的接种率。方法 本实验选用怪柳和梭梭及管花肉苁蓉和荒漠肉苁蓉种子为实验材料, 进行了激素浸种处理、不同接种深度、不同浸种时间、生根粉、保水剂和接种装置处理对肉苁蓉接种率影响的实验研究。结果 将肉苁蓉种子用 500 mg# L⁻¹ 的激素 A 浸泡 24 h 用牛皮纸信封作为接种装置, 接于 40 cm 土层深度, 并灌溉 3 g# L⁻¹ 生根粉和 4 g# L⁻¹ 保水剂混合溶液 2 L。结论 本结果可有效提高中药肉苁蓉接种率。

关键词: 管花肉苁蓉; 荒漠肉苁蓉; 接种技术; 接种率

中图分类号: R282 文献标志码: A 文章编号: 1001-2494(2011)14-1058-04

Study on Inoculation Technology for Chinese Herba Cistanches

ZHANG Xiongjie^{1,2}, SHENG Jinhua^{1*}, EDengdana¹ (1 Inner Mongolia Agriculture University, Hohhot, Inner Mongolia 010019; 2 Inner Mongolia Horizon Oasis Research Center of Characteristic Biologic Resource, Hohhot, Inner Mongolia 010018, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To improve the immunization coverage rate of *Cistanche tubulosa* (Schenk) Whig and *Cistanche deserticola* Mal. **METHODS** *Tamarix*, *Haloxydon* and *Cistanche tubulosa* (Schenk) Whig and *Cistanche deserticola* Mal seeds were selected as the trial materials. The effects of hormone soaking, soaking time, inoculation depth, rooting powder, water retaining agents and inoculation devices on the immunization coverage rate of *Cistanche* were investigated. **RESULTS** The optimal inoculation process was determined as soaking *Cistanche* seeds with 500 mg# L⁻¹ hormone A for 24 h, using kraft paper envelope as the inoculation device, burying the envelope 40 cm down the earth, and irrigating 2 L equal volume mixed solution of 3 g# L⁻¹ rooting powder and 4 g# L⁻¹ water retaining agent. **CONCLUSION** This technique can effectively improve the immunization coverage rate of *Cistanche tubulosa* (Schenk) Whig and *Cistanche deserticola* Mal.

KEY WORDS *Cistanche tubulosa* (Schenk) Whig; *Cistanche deserticola* Mal; inoculation technique; immunization coverage rate

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30760106); 内蒙古科技厅科技创新引导奖励资金项目 (20101901); 内蒙古自治区科技厅应用技术推广项目 / 蒙药植物种植研究园建设及标准化栽培技术的研究; 呼和浩特市科技局技术推广项目 / 野生蒙药植物的引种驯化及标准化栽培技术的研究

作者简介: 张雄杰, 男, 硕士 研究方向: 特色生物资源研发工作 * 通讯作者: 盛晋华, 女, 博士, 教授 研究方向: 药用植物繁育与生理
Tel: 13847197085 Email: sjnhu@163.com