

芦竹根化学成分的研究

刘清茹¹, 李娟^{1,2}, 赵小芳¹, 徐博¹, 彭文达^{3*}, 李顺祥^{1,2*}

1. 湖南中医药大学药学院, 湖南 长沙 410208

2. 湖南省中药活性物质筛选工程技术研究中心, 湖南 长沙 410208

3. 湖南省马王堆疗养院 药剂科, 湖南 长沙 410001

摘要: 目的 研究芦竹 *Arundo donax* 根的化学成分。方法 采用不同色谱技术和重结晶等方法分离纯化芦竹根化学成分, 并通过理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从芦竹根 70%乙醇提取物中分离得到 23 个化合物, 分别鉴定为十六烷酸(1)、正二十二烷(2)、十四烷酸甘油酯(3)、3,7-二羟基-5,6-桥氧-8(14),22-二烯麦角甾醇(4)、3,7-二羟基-5,6-桥氧-8(9),22-二烯麦角甾醇(5)、3 β -羟基-5,8-桥二氧-6,22-二烯麦角甾醇(6)、3,6-二酮-4-烯豆甾醇(7)、3 β -羟基-6,9-桥氧-7,22-二烯麦角甾醇(8)、3,6,9-三羟基-22-烯豆甾醇(9)、3,4,5-三甲氧基-苯酚(10)、2,6-二甲氧基-1,4-苯醌(11)、芥子醛(12)、对羟基肉桂酸(13)、 β -谷甾酮(14)、 α -细辛醚(15)、4-十二烷基苯甲醛(16)、 β -谷甾醇(17)、 α -波甾醇(18)、对羟基苯甲醛(19)、熊果酸(20)、*N*-乙酰色胺(21)、胡萝卜苷(22)、(-)-丁香树脂醇(23)。结论 所得化合物中除 β -谷甾醇外的 22 个化合物均为首次在芦竹属植物中分离得到。

关键词: 芦竹根; 苯丙素类; 甾醇; 3,7-二羟基-5,6-桥氧-8(14),22-二烯麦角甾醇; 3,7-二羟基-5,6-桥氧-8(9),22-二烯麦角甾醇; 3,4,5-三甲氧基-苯酚; 2,6-二甲氧基-1,4-苯醌; 芥子醛

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2016)07-1084-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.07.004

Studies on constituents from rhizome of *Arundo donax*

LIU Qing-ru¹, LI Juan^{1,2}, ZHAO Xiao-fang¹, XU Bo¹, PENG Wen-da³, LI Shun-xiang^{1,2}

1. School of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China

2. Hunan Province Engineering Research Center of Bioactive Substance Discovery of Chinese Medicine, Changsha 410208, China

3. Pharmaceutical Department, Hunan Provincial Mawangdui Hospital, Changsha 410001, China

Abstract: **Objective** To study chemical components of rhizome of *Arundo donax*, a folk medicine. **Methods** Using different methods such as chromatography and recrystallization purification to get chemical components, and the structures were identified by physical and chemical properties and spectral data. **Results** Twenty-three compounds were isolated and identified as following: hexadecanoic acid (1), *n*-docosane (2), myristic acid glycerides (3), 5,6-epoxy-22,24-ergosta-8(14),22-diene-3,7-diol (4), 5,6-epoxy-22,24-ergosta-8(9),22-diene-3,7-diol (5), 5,8-epidioxy-22,24-ergosta-6,22-dien-3-ol (6), stigmast-4-ene-3,6-dione (7), 6,9-epoxy-ergosta-7,22-dien-3-ol (8), stigmast-22-en-3,6, 9-triol (9), 3,4,5-trimethoxyphenol (10), 2,6-dimethoxy-1,4-quinone (11), sinapaldehyde (12), hydroxycinnamic acid (13), β -sitosterone (14), α -asarone (15), 4-dodecylbenzaldehyde (16), β -sitosterol (17), α -spinasterol (18), *p*-hydroxybenzaldehyde (19), ursolic acid (20), *N*-acetyltryptamine (21), daucosterol (22), and (-)-syringaresinol (23). **Conclusion** Compounds 1—16 and 18—23 are isolated from the plant in genus *Arundo* L. for the first time.

Key words: *Arundo donax* L.; phenylpropanoids; sterols; 5,6-epoxy-22,24-ergosta-8(14),22-diene-3,7-diol; 5,6-epoxy-22,24-ergosta-8(9),22-diene-3,7-diol; 3,4,5-trimethoxyphenol; 2,6-dimethoxy-quinone; sinapaldehyde

芦竹 *Arundo donax* L. 是禾本科 (Gramineae) 芦竹属 *Arundo* L. 植物, 其根茎为民间常用中药芦

竹根, 又名芦荻头、楼梯杆, 其味苦, 性寒, 能清热泻火、生津除烦、利尿, 可用于热病烦渴虚劳蒸骨、

收稿日期: 2015-11-02

基金项目: 湖南省中医药管理局课题 (湘中医药 [2013] 16 号); 湖南中医药大学研究生创新课题 (校行研字 [2014CX07] 4 号); 国家中医药管理局“药用植物学”重点学科课题 (国中医药发 [2009] 30 号); 湖南省高校科技创新团队资助项目 (湘教通 [2010] 212 号); 湖南省中药学重点学科课题 (湘教通 [2011] 76 号)

作者简介: 刘清茹 (1991—), 女, 硕士研究生, 从事中药化学与成分分析研究。E-mail: lqr199106@hotmail.com

***通信作者** 李顺祥, 教授, 博士生导师, 从事中药活性物质及中药新药研究。E-mail: lishunxiang@hotmail.com

彭文达, 主任药师, 从事中药制剂及中药新药研究。E-mail: kongp2484@sina.com

吐血、热淋、小便不利、风火牙痛^[1]。现代药理研究表明芦竹根具有抗肿瘤、抗炎、退热等功效^[1-3]。但其易与禾本科芦苇属芦苇 *Phragmites communis* Trin. 的根茎(中药芦根)混淆,根据一些中药店和基层医院用药情况分析,许多人将芦根与芦竹根混为一谈,因芦根作用为清热生津、除烦、止呕、利尿,用于热病烦渴、胃热呕吐、肺热咳嗽、肺痈吐脓、热淋涩痛,因此,使用时应加以区分^[4]。目前,该植物的化学成分研究较少,仅从该属植物中分离得到33个化合物,大部分为生物碱类,其物质基础研究相对薄弱^[4]。为探明芦竹根的药效物质基础,课题组对芦竹根的化学成分进行系统研究,从其70%乙醇提取物中分离得到23个化合物,通过理化性质和波谱手段确定化合物结构,其中有9个甾醇类化合物:3,7-二羟基-5,6-桥氧-8(14),22-二烯麦角甾醇[5,6-epoxy-22,24-ergosta-8(14),22-diene-3,7-diol, 4], 3,7-二羟基-5,6-桥氧-8(9),22-二烯麦角甾醇[5,6-epoxy-22,24-ergosta-8(9),22-diene-3,7-diol, 5]、3 β -羟基-5,8-桥二氧-6,22-二烯麦角甾醇(5,8-epidioxy-22,24-ergosta-6,22-dien-3 β -ol, 6)、3,6-二酮-4-烯豆甾醇(stigmast-4-ene-3,6-dione, 7)、3 β -羟基-6,9-桥氧-7,22-二烯麦角甾醇(6,9-epoxy-ergosta-7,22-dien-3 β -ol, 8)、3,6,9-三羟基-22-烯豆甾醇(stigmast-22-en-3,6,9-triol, 9)、 β -谷甾酮(β -sitostenone, 14)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 17)、 α -波甾醇(α -spinasterol, 18); 8个苯丙素类及苯的衍生物:3,4,5-三甲氧基-苯酚(3,4,5-trimethoxyphenol, 10)、2,6-二甲氧基-1,4-苯醌(2,6-dimethoxy-1,4-quinone, 11)、芥子醛(sinapaldehyde, 12)、对羟基肉桂酸(hydroxycinnamic acid, 13)、 α -细辛醚(α -asarone, 15)、4-十二烷基苯甲醛(4-dodecylbenzaldehyde, 16)、对羟基苯甲醛(*p*-hydroxybenzaldehyde, 19)、(-)-丁香树脂醇[(-)-syringaresinol, 23]; 3个脂肪族类化合物:十六烷酸(hexadecanoic acid, 1)、正二十二烷(*n*-docosane, 2)、十四烷酸甘油酯(myristic acid glyceride, 3); 2个三萜及苷类化合物:熊果酸(ursolic acid, 20)、胡萝卜苷(daucosterol, 22); 1个生物碱类化合物:*N*-乙酰色胺(*N*-acetyltryptamine, 21)。

1 仪器与材料

INOVA-400 核磁共振仪(美国 Varian 公司), Agilent DD2-500 核磁共振仪(美国 Santa Clara CA), Agilent 6890N-5975N 质谱仪(美国安捷伦科技有限公司), Waters 2545 制备液相(美国 Waters

公司), 资生堂 CAPCELL PAK C₁₈ 制备柱(日本资生堂有限公司, 250 mm×20 mm, 5 μ m), X-4 数字显微熔点仪(温度计未校正, 上海精密科学仪器有限公司), 柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂), 电子天平(TP-1200C, 湘仪天平仪器设备有限公司), 反相 MCI (CHP-20, 三菱公司), Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司, 美国), 反相 ODS (50 μ m, YMC 公司)。其他化学试剂均为分析纯。

实验用芦竹根于2014年9月采集于湖南浏阳, 经湖南中医药大学中药鉴定教研室刘塔斯教授鉴定为禾本科植物芦竹 *Arundo donax* L. 的根茎, 样品标本(20140930)保存在湖南省中药活性物质筛选工程技术研究中心。

2 提取分离

芦竹的干燥根茎粗粉(25.5 kg)加70%乙醇回流提取3次, 合并提取液, 50 $^{\circ}$ C减压浓缩得醇提取物。醇提取物用适量水分散后分别用等体积石油醚、三氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇依次萃取3次, 减压回收溶剂, 得石油醚部位(32.2 g)、三氯甲烷部位(58.2 g)、醋酸乙酯部位(49.7 g)和正丁醇部位(193.8 g)。

石油醚部位经硅胶以石油醚-醋酸乙酯(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱后得到13个部分(Fr. 1~13)。将 Fr. 3 经硅胶柱分离得到 1 (5 mg) 和 2 (23 mg); 将 Fr. 4 经硅胶和 Sephadex LH-20 柱分离后得到 3 (25 mg); 将 Fr. 8 经硅胶和 ODS 柱反复分离得到 4 (3 mg) 和 5 (3 mg); 将 Fr. 9 经硅胶和 Sephadex LH-20 柱反复分离得到 6 (5 mg) 和 7 (10 mg); 将 Fr. 13 经硅胶柱和 ODS 柱反复分离得到 8 (5 mg) 和 9 (3 mg)。将三氯甲烷部位用硅胶以石油醚-醋酸乙酯(20:1 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱得到17个部分(Fr. 1~17), 将 Fr. 8 经硅胶和 Sephadex LH-20 柱反复分离得到 10 (20 mg); Fr. 10 经硅胶柱反复分离得到 11 (4 mg)、12 (3 mg)。醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯(30:1 $\rightarrow$ 0:1)梯度洗脱得到18个片段 Fr. 1~18。Fr. 3 静置, 析出淡黄色结晶, 经甲醇重结晶得到 13 (35 mg); Fr. 4 经硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯(20:1 $\rightarrow$ 10:1)洗脱, 再经 Sephadex LH-20 以石油醚-三氯甲烷-甲醇(1:4:5)反复分离得到 14 (20 mg)、15 (3 mg)、16 (3 mg); Fr. 6 经硅胶以石油醚-醋酸乙酯(9:1 $\rightarrow$ 7:1)洗脱后得到 17 (0.3 g)、18 (5 mg)、19 (0.12 g); Fr. 7 经 Sephadex LH-20 柱分离得到 20 (30 mg);

Fr. 16 经硅胶反复分离, 再经制备液相纯化得到 **21** (3 mg); Fr. 17 用硅胶以二氯甲烷-甲醇(20:1→0:1) 梯度洗脱得到 **22** (7 mg)、**23** (5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (三氯甲烷)。ESI-MS m/z : 255 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.88 (3H, t, $J = 9.0$ Hz, H-16), 1.23~1.29 (24H, m, H-4~15), 1.62 (2H, m, H-3), 2.34 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.3 (-COOH), 34.1 (C-2), 32.7 (C-14), 28.9~29.8 (C-4~12), 24.8 (C-3), 22.8 (C-15), 14.2 (C-16)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定该化合物为十六烷酸。

化合物 **2**: 白色粉末 (三氯甲烷)。ESI-MS m/z : 309 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.87 (6H, t, $J = 9.0$ Hz, -CH₃), 1.23~1.29 (40H, m, -CH₂-); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 22.8~32.1 (-CH₂-), 14.3 (-CH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定该化合物为正二十二烷。

化合物 **3**: 白色粉末 (三氯甲烷)。ESI-MS m/z : 301 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.87 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, 14'-CH₃), 1.23~1.28 (20 H, m, -CH₂-, H-4~13'), 1.61 (2H, m, H-3'), 2.34 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2'), 3.60 (1H, dd, $J = 11.5, 5.8$ Hz, H-3a), 3.70 (1H, dd, $J = 11.5, 5.8$ Hz, H-3b), 3.93 (1H, m, H-2), 4.17 (2H, m, H-1); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.5 (C-1'), 70.4 (C-2), 65.3 (C-1), 63.5 (C-3), 34.3 (C-2'), 32.1 (C-13'), 29.3~29.8 (C-4'~11'), 25.1 (C-3'), 22.8 (C-12'), 14.3 (C-14')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定该化合物为十四烷酸甘油酯。

化合物 **4**: 针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 429 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, MeOD) δ : 4.25 (1H, s, H-3), 3.20 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 4.41 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-7), 0.87 (3H, m, H-18), 0.90 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-21), 5.20 (1H, m, H-22), 5.20 (1H, m, H-23), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.86 (3H, m, H-27), 0.94 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, MeOD) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定该化合物为 3,7-二羟基-5,6-桥氧-8(14),22-二烯麦角甾醇。

化合物 **5**: 针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 451 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, MeOD) δ : 4.41 (1H, s, H-3), 3.73 (1H, brs, H-6), 4.60 (1H, s, H-7), 0.64 (3H, s, H-18), 1.28 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, d, $J = 6.7$

Hz, H-21), 5.23 (1H, m, H-22), 5.23 (1H, m, H-23), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.87 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.93 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, MeOD) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定该化合物为 3,7-二羟基-5,6-桥氧-8(9),22-二烯麦角甾醇。

化合物 **6**: 针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 429 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, MeOD) δ : 3.79 (1H, m, H-3), 6.60 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 6.29 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-7), 0.78 (3H, s, H-18), 0.90 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 5.26 (1H, dd, $J = 15.0, 7.5$ Hz, H-22), 5.19 (1H, dd, $J = 15.0, 7.5$ Hz, H-23), 0.84 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-26), 0.86 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-27), 0.94 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, MeOD) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定该化合物为 3 β -羟基-5,8-桥二氧-6,22-二烯麦角甾醇。

化合物 **7**: 针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.17 (1H, s, H-4), 0.72 (3H, s, H-18), 1.16 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.80 (3H, m, H-26), 0.83 (3H, d, $J = 4.5$ Hz, H-27), 0.85 (3H, d, $J = 1.4$ Hz, H-29); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定该化合物为 3,6-二酮-4-烯豆甾醇。

化合物 **8**: 针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 413 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3 + MeOD$) δ : 3.97 (1H, m, H-3), 3.56 (1H, m, H-6), 5.28 (1H, dd, $J = 4.9, 2.3$ Hz, H-7), 0.61 (3H, s, H-18), 1.05 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 5.22 (1H, dd, $J = 15.2, 7.1$ Hz, H-22), 5.16 (1H, dd, $J = 15.0, 7.7$ Hz, H-23), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.91 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3 + MeOD$) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定该化合物为 3 β -羟基-6,9-桥氧-7,22-二烯麦角甾醇。

化合物 **9**: 针状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 447 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3 + MeOD$) δ : 4.01 (1H, m, H-3), 3.64 (1H, m, H-6), 0.69 (3H, s, H-18), 1.15 (3H, s, H-19), 1.01 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 5.14 (1H, dd, $J = 15.1, 8.7$ Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, $J = 15.1, 8.7$ Hz, H-23), 0.77 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.80 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-27), 0.91 (3H, m, H-29); ^{13}C -NMR

表 1 化合物 4、5、6、7、8、9、14、18、22 的 ^{13}C -NMR 数据Table 1 ^{13}C -NMR data of compounds 4, 5, 6, 7, 8, 9, 14, 18, and 22

序号	4	5	6	7	8	9	14	18	22
1	33.4	31.7	36.0	35.7	32.6	38.0	35.7	31.4	37.2
2	32.0	31.4	30.9	34.1	30.4	31.8	32.2	31.8	28.1
3	69.1	69.1	67.0	199.6	67.1	67.1	199.8	71.0	77.5
4	40.4	40.6	36.0	125.6	39.3	42.2	123.8	37.9	38.5
5	68.0	65.9	83.5	161.2	36.9	45.3	171.8	40.2	140.3
6	62.7	64.2	136.8	202.5	73.0	75.6	33.1	29.6	121.9
7	65.9	67.8	131.7	47.0	117.5	34.0	34.0	117.4	31.8
8	126.6	135.5	80.8	34.4	142.9	32.2	35.8	139.5	31.8
9	40.5	128.0	52.8	51.2	75.8	75.2	53.9	49.4	50.1
10	37.1	39.4	37.8	40.0	43.5	38.0	38.7	34.1	36.6
11	20.5	24.5	24.4	21.0	22.8	21.1	21.1	21.5	20.9
12	37.9	37.1	40.7	39.3	39.3	40.0	39.7	39.4	39.7
13	44.4	43.3	44.3	42.7	43.5	42.6	42.5	43.3	42.2
14	152.9	51.1	53.1	56.7	54.6	56.1	56.1	55.1	56.7
15	25.7	24.9	20.4	24.1	21.8	24.0	24.3	23.0	24.1
16	28.4	30.2	29.8	28.2	27.8	30.2	28.3	28.5	29.0
17	58.2	55.1	57.6	56.0	56.0	56.1	56.0	56.0	56.0
18	18.2	11.8	13.3	12.0	11.9	11.7	12.1	12.0	11.6
19	16.9	22.8	18.6	17.7	17.2	16.3	19.1	13.0	18.7
20	40.6	41.8	38.2	36.2	40.0	40.5	36.2	40.8	36.0
21	21.5	21.8	21.6	18.9	20.8	18.5	18.8	21.0	19.0
22	136.9	137.1	136.8	34.0	135.2	138.3	34.1	138.1	33.8
23	133.4	133.2	133.5	26.2	132.0	129.1	29.2	129.3	25.9
24	44.2	44.4	41.1	46.0	42.8	51.3	45.9	51.3	45.8
25	34.4	33.4	21.4	29.3	33.0	30.3	26.2	31.9	29.5
26	20.1	20.1	34.4	19.2	19.6	20.8	17.5	21.6	19.4
27	20.4	20.5	20.1	20.0	19.2	20.6	19.9	19.0	18.5
28	18.2	18.6	18.1	23.2	17.9	25.3	23.2	25.4	22.9
29				12.1		12.0	12.1	12.2	11.6

(125 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{MeOD}$) 数据见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定该化合物为 3,6,9-三羟基-22-烯甾醇。

化合物 **10**: 白色片状结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 223 $[\text{M} + \text{K}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, MeOD) δ : 3.67 (3H, s, 4-OCH₃), 3.77 (6H, s, 2, 6-OCH₃), 6.09 (2H, s, H-3, 5); ^{13}C -NMR (100 MHz, MeOD) δ : 155.4 (C-4), 155.0 (C-2, 6), 132.2 (C-1), 93.6 (C-3, 5), 61.3 (2, 6-OCH₃), 56.4 (4-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[14], 经鉴定该化合物为 3,4,5-三甲氧基-苯酚。

化合物 **11**: 黄色结晶 (氯仿)。ESI-MS m/z : 191 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.82 (6H, s, H-2, 6-OCH₃), 5.85 (2H, s, H-3, 5); ^{13}C -NMR (125

MHz, CDCl_3) δ : 187.0 (C-4), 176.8 (C-1), 157.5 (C-2, 6), 107.6 (C-3, 5), 56.6 (2 $\times$ OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定该化合物为 2,6-二甲氧基-1,4-苯醌。

化合物 **12**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 209 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.94 (6H, s, 2 $\times$ -OCH₃), 5.89 (1H, s, -OH), 6.61 (1H, dd, $J = 15.8, 7.7$ Hz, H-8), 6.82 (2H, s, H-2, 6), 7.38 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 9.66 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 193.6 (C-9), 153.2 (C-7), 147.4 (C-3, 5), 138.3 (C-4), 126.8 (C-8), 125.7 (C-1), 105.6 (C-2, 6), 56.6 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定该化合物为芥子醛。

化合物 **13**: 白色羽状结晶(醋酸乙酯)。ESI-MS m/z : 163 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$ +MeOD) δ : 6.24 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 6.81 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2, 6), 7.41 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3, 5), 7.60 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$ +MeOD) δ : 170.5 (C-9), 160.1 (C-1), 146.2 (C-7), 130.5 (C-3, 5), 126.6 (C-4), 116.3 (C-2, 6), 115.1 (C-8)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定该化合物为对羟基肉桂酸。

化合物 **14**: 针状结晶(醋酸乙酯)。ESI-MS m/z : 413 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.72 (1H, s, H-4), 0.71 (3H, s, H-18), 1.18 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.83 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-27), 0.85 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) 数据见表1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定该化合物为 β -谷甾酮。

化合物 **15**: 白色针晶(三氯甲烷)。ESI-MS m/z : 209 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, MeOD) δ : 1.82 (3H, dd, J = 7.1, 1.9 Hz, H-3''), 3.79, 3.79, 3.87 (3H, s, 3 $\times$ OCH₃), 5.70 (1H, dq, J = 11.6, 7.1 Hz, H-2''), 6.44 (1H, ddd, J = 11.5, 3.4, 1.7 Hz, H-1), 6.67 (1H, s, H-3), 6.87 (1H, s, H-6); ^{13}C -NMR (100 MHz, MeOD) δ : 153.4 (C-4), 150.4 (C-2), 143.8 (C-1), 126.1 (C-1''), 126.0 (C-2''), 119.7 (C-5), 116.4 (C-6), 99.4 (C-3), 57.6 (OCH₃), 56.9 (OCH₃), 56.7 (OCH₃), 14.9 (C-3'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定该化合物为 α -细辛醚。

化合物 **16**: 黄色固体(醋酸乙酯)。ESI-MS m/z : 275 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.88 (3H, t, J = 6.8 Hz, -CH₃), 1.25 (16H, brs, H-4'~11'), 1.63 (4H, m, H-2'~3'), 2.35 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-1'), 6.95 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3, 5), 7.80 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2, 6), 9.87 (1H, s, -CHO); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 190.9 (-CHO), 132.5 (C-4), 130.2 (C-1), 116.9 (C-2, 6), 100.1 (C-3, 5), 33.8 (C-1'), 32.1 (C-2'), 22.8~29.6 (C-3'~11'), 14.3 (C-12')。以上波谱数据与文献报道一致^[20], 故鉴定该化合物为4-十二烷基苯甲醛。

化合物 **17**: 无色针状结晶(氯仿), mp 139~140 °C。与 β -谷甾醇对照品在不同溶剂系统下进行薄层色谱, 其 R_f 值及显色均一致, 故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 **18**: 无色针状结晶(醋酸乙酯)。ESI-MS

m/z : 413 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.58 (1H, m, H-3), 5.15 (1H, dd, J = 8.8, 8.7 Hz, H-7), 0.56 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 5.15 (1H, dd, J = 8.8, 8.7 Hz, H-22), 5.03 (1H, dd, J = 8.8, 8.7 Hz, H-23), 0.82 (3H, s, H-26), 0.81 (3H, s, H-27), 0.84 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-29); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) 数据见表1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定该化合物为 α -波茴醇。

化合物 **19**: 无色片状结晶(甲醇)。ESI-MS m/z : 121 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, MeOD) δ : 6.88 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2, 6), 7.74 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3, 5), 9.73 (1H, s, -CHO); ^{13}C -NMR (125 MHz, MeOD) δ : 192.8 (-CHO), 165.2 (C-1), 133.4 (C-3, 5), 130.3 (C-4), 116.9 (C-2, 6)。以上波谱数据与文献报道一致^[22], 故鉴定该化合物为对羟基苯甲醛。

化合物 **20**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 479 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.79, 0.81, 0.93, 1.00, 1.09 (5 $\times$ 3H, s, 5 $\times$ -CH₃, H-23~27), 0.87 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-29), 0.95 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-30), 3.23 (1H, brs, H-3), 5.26 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.8 (C-1), 27.3 (C-2), 79.2 (C-3), 39.6 (C-4), 55.4 (C-5), 18.5 (C-6), 33.1 (C-7), 39.0 (C-8), 48.0 (C-9), 36.9 (C-10), 24.3 (C-11), 125.8 (C-12), 138.2 (C-13), 42.2 (C-14), 28.2 (C-15), 23.4 (C-16), 47.7 (C-17), 52.9 (C-18), 39.2 (C-19), 38.9 (C-20), 30.8 (C-21), 37.1 (C-22), 29.8 (C-23), 15.7 (C-24), 15.6 (C-25), 17.1 (C-26), 23.7 (C-27), 180.8 (C-28), 17.1 (C-29), 21.3 (C-30)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定该化合物为熊果酸。

化合物 **21**: 黄色油状物。ESI-MS m/z : 225 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, MeOD) δ : 1.91 (3H, s, H-1'), 2.94 (2H, t, J = 7.3 Hz, H-8), 3.46 (2H, t, J = 7.3 Hz, H-9), 7.00 (1H, ddd, J = 8.0, 7.1, 1.0 Hz, H-6), 7.06 (1H, s, H-2), 7.08 (1H, dt, J = 2.1, 1.1 Hz, H-5), 7.32 (1H, dd, J = 8.1, 0.8 Hz, H-7), 7.55 (1H, dd, J = 7.0, 0.9 Hz, H-4); ^{13}C -NMR (100 MHz, MeOD) δ : 173.3 (C-1'), 138.2 (C-7a), 128.8 (C-3a), 123.4 (C-2), 122.3 (C-5), 119.6 (C-6), 119.2 (C-4), 113.3 (C-3), 112.2 (C-7), 41.6 (C-9), 26.2 (C-8), 22.6 (C-2')。以上波谱数据与文献报道一致^[24], 故鉴定该化合物为 *N*-乙酰色胺。

化合物 **22**: 白色粉末, mp 300~301 °C。ESI-MS

m/z : 575 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3 + MeOD$) δ : 3.30 (1H, m, H-3), 5.10 (1H, m, H-6), 0.44 (3H, s, H-18), 0.75 (3H, s, H-19), 0.66 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.57 (3H, s, H-26), 0.55 (3H, s, H-27), 0.59 (3H, s, H-29), 2.94~2.99 (2H, m, H-2', 4'), 3.12 (1H, m, H-5'), 3.25~3.33 (1H, m, H-3'), 3.64 (1H, m, H-6'b), 3.80~3.83 (1H, m, H-6'a), 4.10 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3 + MeOD$) δ : 101.6 (C-1'), 73.0 (C-2'), 78.9 (C-3'), 69.6 (C-4'), 76.0 (C-5'), 65.3 (C-6'), 其他数据见表1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定该化合物为胡萝卜苷。

化合物 **23**: 白色晶体 (甲醇)。ESI-MS m/z : 419 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3 + MeOD$) δ : 3.38 (2H, m, H-9, 9'), 3.56 (2H, m, H-8a, 8a'), 4.10 (12H, s, $4 \times OCH_3$), 4.52 (2H, m, H-8b, 8b'), 4.96 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-7, 7'), 6.83 (4H, s, H-3, 5, 3', 5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3 + MeOD$) δ : 147.5 (C-2, 6, 2', 6'), 134.5 (C-4, 4'), 131.1 (C-1, 1'), 102.7 (C-3, 5, 3', 5'), 86.0 (C-7, 7'), 77.4 (C-8), 71.3 (C-8'), 55.7 (C-9), 53.8 (C-9')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定该化合物为 (-)-丁香树脂醇。

参考文献

- [1] Jia A L, Ding X Q, Chen D L, *et al.* A new indole alkaloid from *Arundo donax* L. [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(2): 105-109.
- [2] 黎秀丽, 杨柳, 晁若冰. 芦竹根中双吡啶生物碱的分离鉴定及药效研究 [J]. *华西药理学杂志*, 2007, 22(5): 522-524.
- [3] Kaur A, Singh J, Kamboj S S, *et al.* Isolation of an *N*-acetyl-*D*-glucosamine specific lectin from the rhizomes of *Arundo donax* with antiproliferative activity [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(16): 1933-1940.
- [4] 刘清茹, 彭文达, 谢冰, 等. 芦竹的化学成分与生物活性研究进展 [J]. *中药材*, 2014, 37(10): 1892-1895.
- [5] 张家俊. 麻疯树叶和乌骨藤的化学成分研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2007.
- [6] 赵军. 四种药用植物化学成分及生物活性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [7] Qi S H, Zhang S, Huang J S, *et al.* Glycerol derivatives and sterols from *Sargassum parvivesiculosum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(8): 986-988.
- [8] 程锁明, 王航宇, 李国玉, 等. 白僵蚕中甾体类化学成分的研究 [J]. *石河子大学学报*, 2013, 31(6): 724-728.
- [9] 胡丽丽, 马青云, 黄圣卓, 等. 热带灵芝的化学成分研究 [J]. *中国药物化学杂志*, 2013, 23(2): 115-119.
- [10] Wang L Q, Wu M M, Huang J, *et al.* Chemical constituents of *Eria spicata* [J]. *Chem Nat Compd*, 2012, 48(1): 168-169.
- [11] Shen C C, Syu W J, Li S Y, *et al.* Antimicrobial activities of naphthazarins from *Arnebia euchroma* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(12): 1857-1861.
- [12] Guo W J, Guo S X, Yang J S, *et al.* Triterpenes and steroids from *Armillaria mellea* Vahl. ex Fr. [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2007, 35(11): 790-793.
- [13] Amaral M C E, Faria A D, Magalhães A F, *et al.* Steroids and triterpenes from *Eleocharis acutangula* and *E. sellowiana* (Cyperaceae) [J]. *Phytochem Anal*, 2004, 15(2): 125-129.
- [14] Feng W S, Zhu B, Zheng X K, *et al.* Chemical constituents of *Selaginella stautoniana* [J]. *Chin J Nat Med*, 2011, 9(2): 108-111.
- [15] 张艳玲, 甘茂罗, 李帅, 等. 大叶水团花茎枝的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2010, 35(10): 1261-1271.
- [16] 陈玉琪, 苏娟, 沈云亨, 等. 丝毛瑞香化学成分研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2008, 43(19): 1453-1456.
- [17] 冯美玲, 王书芳, 张兴贤. 枸杞子的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2013, 44(3): 265-268.
- [18] Lia W H, Changa S T, Chang S C, *et al.* Isolation of antibacterial diterpenoids from *Cryptomeria japonica* bark [J]. *Nat Prod Res*, 2008, 22(12): 1085-1093.
- [19] 李胜华. 雪里见的化学成分研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2014, 49(17): 1503-1505.
- [20] 马勤阁. 调料九里香的化学成分研究 [D]. 北京: 北京协和医学院, 2013.
- [21] 黄建军, 刘珂宇, 谭文波, 等. 壮阳九层风化学成分研究 [J]. *时珍国医国药*, 2012, 23(5): 1206-1207.
- [22] 杜文鹏, 徐彭, 刘波, 等. 毛竹笋化学成分研究(I) [J]. *中草药*, 2015, 46(3): 334-338.
- [23] 刘艳萍, 黄立刚, 李科凯, 等. 玫瑰树中非生物碱类化学成分研究 [J]. *中草药*, 2015, 46(6): 798-802.
- [24] 罗雄明, 漆淑华, 田新朋, 等. 海洋放线菌 *Salinispora pacifica* 发酵液的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(11): 1710-1712.
- [25] Yang N Y, Zhang Y W. Immunological activities of compounds from leaves of *Liriodendron chinensis* [J]. *Chin Herb Med*, 2015, 7(3): 279-282.
- [26] 李春玉, 李援朝. 雷公藤化学成分研究 [J]. *药学报*, 1999, 34(8): 605-607.