

百尾参化学成分分离与鉴定

赵慧玲¹, 吴蓓², 王琦^{1*}, 李艳¹, 李志峰^{3*}, 冯育林³, 钟国跃¹, 杨世林³

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330006

2. 南昌市食品药品检验所, 江西 南昌 330029

3. 创新药物与高效节能降耗制药设备国家重点实验室, 江西 南昌 330006

摘要: 目的 研究百尾参 *Disporum cantoniense* 的化学成分。方法 利用各种色谱技术进行分离, 运用现代光谱技术鉴定化合物结构。结果 从百尾参中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为马来酸酞亚胺-5-肟 (1)、4-methylene-5-oxopyrrolidine-2-carboxylic acid (2)、胸腺嘧啶 (3)、腺嘌呤核苷 (4)、5'-deoxy-5'-methylamino-adenosine (5)、乙基- α -L-鼠李糖 (6)、岩白菜素 (7)、4-羟基-2-甲氧基苯基-6-脱氧- α -L-吡喃木糖苷 (8)、(-)-表儿茶素 (9)、(6*R*,9*R*)-roseoside (10)、3-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-丙烷-1,2-二醇 (11)、3-羟基-5-(*p*-羟基苯基)-戊酸 (12)、1-核糖醇基-2,3-二酮-1,2,3,4-四氢-6,7-二甲基-喹啉啉 (13)、(6*S*,9*R*)-vomifoliol (14)、3,4-二羟基苯基-2-甲氧基-1- β -D-呋喃糖苷 (15) 和 1,2-二羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-乙烷 (16)。结论 化合物 1、2、5~9、12~16 为首次从该属植物中分离得到; 化合物 1、2、5~10、12~16 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 万寿竹属; 百尾参; 马来酸酞亚胺-5-肟; 4-methylene-5-oxopyrrolidine-2-carboxylic acid; 5'-deoxy-5'-methylamino-adenosine; 乙基- α -L-鼠李糖; 岩白菜素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2017)03-0443-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.03.005

Isolation and identification of chemical constituents from *Disporum cantoniense*

ZHAO Hui-ling¹, WU Bei², WANG Qi¹, LI Yan¹, LI Zhi-feng³, FENG Yu-lin³, ZHONG Guo-yue¹, YANG Shi-lin³

1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

2. Nanchang Food and Drug Inspection Office, Nanchang 330029, China

3. State Key Laboratory of Innovative Drug and Efficient Energy-Saving Pharmaceutical Equipment, Nanchang 330006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Disporum cantoniense*. **Methods** Various column chromatographic techniques were used to separate and purify the chemical constituents and their structures were elucidated by spectral analysis. **Results** Sixteen compounds were isolated and identified as 3-maleimide-5-oxime (1), 4-methylene-5-oxopyrrolidine-2-carboxylic acid (2), thymine (3), adenosine (4), 5'-deoxy-5'-methylamino-adenosine (5), ethyl- α -L-rhamnose (6), bergenin (7), 4-hydroxy-2-methoxyphenyl-6-deoxy- α -L-talopyranoside (8), (-)-epicatechin (9), (6*R*,9*R*)-roseoside (10), 3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propane-1,2-diol (11), 3-hydroxy-5-(*p*-hydroxyphenyl)pentanoic acid (12), 1-ribityl-2,3-diketo-1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethyl-quinoxaline (13), (6*S*,9*R*)-vomifoliol (14), 1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-hydroxyethanone (15), and 1,2-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethane (16). **Conclusion** Compounds 1, 2, 5—9, and 12—16 are isolated from genus *Disporum* Salisb. for the first time, and compounds 1, 2, 5—10, and 12—16 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Disporum* Salisb.; *Disporum cantoniense* (Lour.) Merr.; 3-maleimide-5-oxime; 4-methylene-5-oxopyrrolidine-2-carboxylic acid; 5'-deoxy-5'-methylamino-adenosine; ethyl- α -L-rhamnose; bergenin

收稿日期: 2016-10-24

基金项目: 江西省杰出青年资助计划项目 (20162BCB23003); 南昌市科技计划项目 (2014SFZC003)

作者简介: 赵慧玲, 女, 硕士研究生, 从事中药活性成分研究。Tel: (0791)87119632 E-mail: huiling624@126.com

*通信作者 王琦, 女, 主任药师, 从事中药与天然药物新药研究。Tel: (0791)87119623 E-mail: wangqilizhifeng@126.com

李志峰, 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 从事中药药效物质基础研究。Tel: (0791)87119650 E-mail: lizhifeng1976@hotmail.com

百尾参为百合科(Liliaceae)万寿竹属 *Disporum* Salisb. 植物万寿竹 *Disporum cantoniense* (Lour.) Merr. 或宝铎草 *Disporum sessile* (Thunb.) D. Don. 的干燥根及根茎, 别名白龙须、百尾笋、白味参。其味甘、淡, 性平, 主治咳嗽、痰中带血、肠风下血、食积胀满等症^[1-2], 具有抗炎、镇痛、抑菌和止咳祛痰等药理活性^[3-6]。目前以百尾参为主药的上市复方制剂有贵州百灵集团制药股份有限公司生产的咳速停糖浆及胶囊。根据文献报道^[7-9], 百尾参化学成分主要为黄酮类化合物、甾体类化合物、脂肪酸类化合物和含氮类化合物。为了进一步研究分析百尾参有效成分, 为新药的开发利用提供依据, 本实验对百尾参 75%乙醇提取物采用多种色谱方法进行分离, 并用各种波谱学和色谱方法进行鉴定, 共鉴定了 16 个化合物的结构, 分别为马来酸酐亚胺-5-肟 (3-maleimide-5-oxime, **1**)、4-methylene-5-oxopyrrolidine-2-carboxylic acid (**2**)、胸腺嘧啶 (thymine, **3**)、腺嘌呤核苷 (adenosine, **4**)、5'-deoxy-5'-methylamino-adenosine (**5**)、乙基- α -L-鼠李糖 (ethyl- α -L-rhamnose, **6**)、岩白菜素 (bergenin, **7**)、4-羟基-2-甲氧基苯基-6-脱氧- α -L-吡喃木糖苷 (4-hydroxy-2-methoxyphenyl-6-deoxy- α -L-talopyranoside, **8**)、(-)-表儿茶素 [(-)-epicatechin, **9**]、(6*R*,9*R*)-roseoside (**10**)、3-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-丙烷-1,2-二醇 [3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) propane-1,2-diol, **11**]、3-羟基-5-(*p*-羟基苯基)-戊酸 [3-hydroxy-5-(*p*-hydroxyphenyl) pentanoic acid, **12**]、1-核糖醇基-2,3-二酮-1,2,3,4-四氢-6,7-二甲基-喹喔啉 [1-ribityl-2,3-diketo-1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethyl-quinoline, **13**]、(6*S*,9*R*)-vomifolol (**14**)、3,4-二羟基苯酰甲醇 [1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-hydroxy-ethanone, **15**] 和 1,2-二羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-乙烷 [1,2-dihydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethane, **16**]。化合物 **1**、**2**、**5**~**9**、**12**~**16** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **1**、**2**、**5**~**10**、**12**~**16** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker avance 600 型核磁共振仪 (德国布鲁克公司); Triple TOF 5600 高分辨质谱仪 (美国 ABSciex 公司); EYALA 旋转蒸发器 (日本 EYALA 公司); DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司); EL204 电子天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司]; UPLC/HPLC:LC-

XR20 (日本岛津公司); Agilent 1100 Series 制备液相色谱 (美国 Agilent 公司); Waters 2487 制备液相色谱 (美国 Waters 公司); MCI-gel CHP20 树脂 (日本三菱公司); 半制备液相和制备液相所用试剂为色谱纯, 其他均为分析纯。

百尾参药材于 2014 年 4 月采自贵州省安顺市紫云县, 由江西中医药大学钟国跃教授鉴定为百合科万寿竹 *Disporum cantoniense* (Lour.) Merr. 的干燥根和根茎, 标本 (WSZ201408) 保存在江西中医药大学。

2 提取与分离

取百尾参药材 18 kg, 粉碎, 用 75%乙醇提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 滤过, 减压浓缩至无醇味。浸膏加适量的蒸馏水溶解, 上样于 HP-20 离子交换树脂, 分别用水和 30%、60%、95%乙醇洗脱, 浓缩, 干燥, 得水洗脱部位 570 g、30%乙醇洗脱部位 63 g、60%乙醇洗脱部位 72 g 和 95%乙醇洗脱部位 83 g。

30%乙醇洗脱部位总浸膏 63 g, 加水溶解, 滤过, 滤液上样于中压 MCI 柱色谱, 甲醇-水 (10%、20%、30%、40%、50%) 洗脱得到 5 个流分 A~E, 流分 A 经过中压 ODS 反相柱色谱, 甲醇-水 (5%、10%、20%、50%) 洗脱, 再经制备型 HPLC 制备, 得化合物 **1** (4.3 mg)、**2** (105 mg)、**3** (7.7 mg)、**11** (2.7 mg)。流分 C 经过中压 ODS 反相柱色谱, 甲醇-水 (10%、20%、30%) 洗脱, 再经半制备型 HPLC 制备, 得化合物 **5** (1.5 mg)、**8** (4.5 mg)。流分 D 经过中压 ODS 反相柱色谱, 甲醇-水 (10%、20%、30%) 洗脱, 再经半制备型 HPLC 制备, 得化合物 **4** (38 mg)、**6** (1.7 mg)、**7** (4.3 mg)、**15** (1.8 mg)、**16** (1.4 mg)。流分 E 经过中压 ODS 反相柱色谱, 甲醇-水 (10%、20%、30%、50%) 洗脱, 再经凝胶 LH-20, 甲醇-水 (0:100→100:0) 梯度洗脱, 经半制备型 HPLC 制备, 得化合物 **9** (3.2 mg)、**10** (12 mg)、**12** (113 mg)、**13** (8 mg)、**14** (5.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色晶体 (甲醇), mp 170~172 °C。ESI-MS m/z : 127 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.00 (1H, brs, NH), 10.61 (1H, brs, N-OH), 7.25 (1H, d, J = 0.9 Hz, H-4), 1.71 (3H, d, J = 1.08 Hz, -CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.4 (C-2), 151.9 (C-5), 138.2 (C-4), 108.1 (C-3), 12.2 (-CH₃)。以上数据与文献报道^[10]基本一致, 故

鉴定化合物 **1** 为马来酸酐亚胺-5-脒。

化合物 **2**: 黄色无定形粉末 (甲醇), mp > 200 °C。ESI-MS m/z : 142 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.47 (1H, brs, NH), 5.71 (1H, t, J = 2.8 Hz, =CH), 5.33 (1H, t, J = 2.7 Hz, =CH), 4.13 (1H, dd, J = 9.3, 3.3 Hz, H-5), 3.12 (1H, m, H-4), 2.55 (1H, m, H-4); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.4 (C-2), 169.5 (C-6), 139.6 (C-3), 115.1 (C-7), 52.1 (C-5), 30.5 (C-4)。以上数据与文献报道^[11]基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为 4-methylene-5-oxopyrrolidine-2-carboxylic acid。

化合物 **3**: 白色粉末 (甲醇), mp 184~186 °C。ESI-MS m/z : 127 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.25 (1H, s, H-6), 1.73 (3H, s, 5-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 165.4 (C-4), 151.9 (C-2), 138.2 (C-6), 108.1 (C-5), 12.2 (-CH₃)。以上数据与文献报道^[12-13]基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为胸腺嘧啶。

化合物 **4**: 白色粉末 (甲醇), mp 234~236 °C。ESI-MS m/z : 268 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.36 (1H, s, H-2), 8.14 (1H, s, H-8), 7.36 (2H, s, -NH₂), 5.88 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-1'), 4.61 (1H, t, J = 6.1 Hz, H-2'), 4.15 (1H, q, J = 3.2 Hz, H-3'), 3.97 (1H, q, J = 3.2 Hz, H-4'), 3.67 (1H, m, H-5'a), 3.55 (1H, m, H-5'b); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.6 (C-6), 152.8 (C-2), 149.5 (C-4), 140.3 (C-8), 119.8 (C-5), 88.3 (C-1'), 86.3 (C-4'), 73.9 (C-2'), 71.1 (C-3'), 62.1 (C-5')。以上数据与文献报道^[13]基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为腺嘌呤核苷。

化合物 **5**: 无色油状物 (甲醇), ESI-MS m/z : 281 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.36 (1H, s, H-2), 8.15 (1H, s, H-8), 5.92 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-1'), 4.76 (1H, m, H-2'), 4.26 (1H, m, H-3'), 3.06 (1H, dd, J = 13.2, 2.9 Hz, H-5'), 2.56 (3H, s, N-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.5 (C-6), 153.1 (C-4), 149.6 (C-2), 140.6 (C-8), 119.7 (C-5), 88.6 (C-1'), 78.3 (C-4'), 73.6 (C-2'), 73.2 (C-3'), 58.0 (C-5'), 39.4 (N-CH₃)。以上数据与文献报道^[14]基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为 5'-deoxy-5'-methylamino-adenosine。

化合物 **6**: 无色油状物 (甲醇), ESI-MS m/z : 193 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.53 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-1), 3.16 (1H, m, H-3), 3.50 (1H,

m, H-5), 1.12 (6H, m, 2 $\times$ -CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 100.2 (C-1), 72.5 (C-5), 71.2 (C-2), 71.0 (C-4), 68.8 (C-3), 62.2 (C-7), 18.3 (C-6), 15.5 (C-8)。以上数据与文献报道^[15]基本一致, 故鉴定化合物 **6** 为乙基- α -L-鼠李糖。

化合物 **7**: 白色粉末 (甲醇), mp 133.0~133.4 °C。ESI-MS m/z : 327 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.01 (1H, s, H-7), 4.97 (1H, d, J = 10.2 Hz, 11-OH), 3.77 (3H, s, 9-OCH₃), 3.98 (1H, t, J = 9.8 Hz, H-4a), 3.85 (1H, d, J = 10.3 Hz, H-11), 3.58 (1H, t, J = 8.8 Hz, H-3), 3.17 (1H, t, J = 8.8 Hz, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.8 (C-5), 151.4 (C-7), 148.5 (C-9), 141.3 (C-8), 118.5 (C-6), 116.2 (C-10), 109.8 (C-6a), 82.1 (C-1), 80.2 (C-4), 74.1 (C-3), 72.5 (C-10a), 71.1 (C-2), 61.5 (C-10b), 59.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道^[16]基本一致, 故鉴定化合物 **7** 为岩白菜素。

化合物 **8**: 无色油状物 (甲醇), ESI-MS m/z : 285 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.82 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-6), 6.50 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-3), 6.42 (1H, dd, J = 8.7, 2.8 Hz, H-5), 5.15 (1H, s, H-1'), 3.78 (3H, s, -OCH₃), 1.12 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 151.0 (C-4), 147.7 (C-2), 143.4 (C-1), 113.6 (C-6), 107.2 (C-5), 105.7 (C-1'), 99.6 (C-3), 72.3 (C-4'), 70.9 (C-2'), 70.7 (C-5'), 69.7 (C-3'), 56.6 (-OCH₃), 18.3 (C-6')。以上数据与文献报道^[17]基本一致, 故鉴定化合物 **8** 为 4-羟基-2-甲氧基苯基-6-脱氧- α -L-吡喃木糖苷。

化合物 **9**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 244~246 °C。ESI-MS m/z : 289 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.89 (1H, s, H-2'), 6.67 (2H, m, H-5', 6'), 5.90 (1H, m, H-6), 5.72 (1H, m, H-8), 4.72 (1H, m, H-2), 4.01 (1H, m, H-3); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.5 (C-7), 156.2 (C-5), 155.7 (C-8a), 144.5 (C-3', 4'), 130.6 (C-1'), 117.9 (C-6'), 114.9 (C-5'), 114.7 (C-2'), 98.4 (C-4a), 95.0 (C-6), 94.0 (C-8), 78.0 (C-2), 64.9 (C-3), 28.2 (C-4)。以上数据与文献报道^[18]基本一致, 故鉴定化合物 **9** 为 (-)-表儿茶素。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 385 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.71 (1H, m, H-2), 4.17 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-6b), 2.41 (1H, d, J = 16.5 Hz, H-4b), 2.01 (1H, d, J = 16.5 Hz,

H-4a), 1.81 (3H, s, H-13), 1.18 (3H, d, $J = 5.9$ Hz, H-10), 0.94 (3H, s, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 197.8 (C-3), 164.4 (C-1), 133.7 (C-8), 130.7 (C-7), 126.1 (C-2), 101.3 (C-1'), 78.3 (C-6), 77.2 (C-3', 5'), 75.0 (C-9), 74.1 (C-2'), 70.4 (C-4'), 61.5 (C-6'), 49.8 (C-4), 41.3 (C-5), 24.5 (C-12), 23.4 (C-11), 21.3 (C-10), 19.3 (C-13)。以上数据与文献报道^[19]基本一致, 故鉴定化合物 **10** 为 (6*R*,9*R*)-roseoside。

化合物 **11**: 棕褐色粉末 (甲醇), mp 105~107 °C。ESI-MS m/z : 227 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.45 (1H, s, H-2, 6) 3.72 (6H, s, -OCH₃), 2.64 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-7b), 2.43 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-7a); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.6 (C-3, 5), 133.5 (C-4), 129.5 (C-1), 106.7 (C-2, 6), 72.6 (C-8), 65.3 (C-9), 55.9 (-OCH₃), 39.9 (C-7)。以上数据与文献报道^[20]基本一致, 故鉴定化合物 **11** 为 3-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基) 丙烷-1,2-二醇。

化合物 **12**: 无色晶体 (甲醇), mp 151~152 °C。ESI-MS m/z : 209 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.98 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2, 6), 6.67 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3, 5), 3.8 (1H, m, H-9), 2.58 (1H, m, H-10a), 2.32 (2H, m, H-7), 2.27 (1H, m, H-10b), 1.62 (2H, m, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.2 (C-11), 155.3 (C-1), 132.4 (C-3, 5), 129.3 (C-4), 115.1 (C-2, 6), 66.6 (C-9), 42.8 (C-8), 39.5 (C-10), 30.3 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **12** 为 3-羟基-5-(*p*-羟基苯基)-戊酸。

化合物 **13**: 无色晶体 (甲醇), mp 259~261 °C。ESI-MS m/z : 325 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.33 (1H, s, H-11), 6.92 (1H, s, H-12), 2.22 (1H, s, H-5), 2.19 (1H, s, H-8), 4.52 (1H, m, H-1'), 4.05 (2H, m, H-1', 3'), 3.55 (2H, m, H-4', 5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.2 (C-2), 154.2 (C-3), 131.7 (C-6), 131.4 (C-7), 125.3 (C-9), 123.8 (C-10), 117.0 (C-8), 116.5 (C-5), 74.0 (C-3'), 73.2 (C-4'), 68.6 (C-2'), 63.9 (C-5'), 45.0 (C-1'), 19.7 (C-11'), 19.2 (C-12')。以上数据与文献报道^[22]基本一致, 故鉴定化合物 **13** 为 1-核糖醇基-2,3-二酮-1,2,3,4-四氢-6,7-二甲基-喹啉。

化合物 **14**: 无色晶体 (醋酸乙酯), mp 112~114 °C。ESI-MS m/z : 223 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600

MHz, CH₃OD) δ : 5.89 (1H, brs, H-4), 5.84 (1H, dd, $J = 15.7, 4.8$ Hz, H-8), 5.80 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7), 4.33 (1H, m, H-9), 2.48 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2b), 2.16 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2a), 1.93 (3H, d, $J = 0.7$ Hz, H-13), 1.25 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-10), 1.06 (3H, s, H-11), 1.03 (3H, s, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CH₃OD) δ : 201.3 (C-3), 167.5 (C-5), 137.1 (C-8), 130.1 (C-7), 127.3 (C-4), 80.1 (C-6), 68.8 (C-9), 50.9 (C-2), 42.6 (C-1), 24.6 (C-12), 24.0 (C-11), 23.6 (C-10), 19.7 (C-13)。以上数据与文献报道^[23]基本一致, 故鉴定化合物 **14** 为 (6*S*,9*R*)-vomifoliol。

化合物 **15**: 无色油状物 (甲醇), ESI-MS m/z : 167 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.32 (1H, s, H-2), 7.30 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 3.76 (2H, m, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 197.6 (C-7), 151.3 (C-4), 145.7 (C-3), 126.7 (C-1), 121.1 (C-6), 115.6 (C-5), 114.9 (C-2), 65.1 (C-8)。以上数据与文献报道^[24]基本一致, 故鉴定化合物 **15** 为 3,4-二羟基苯酰甲醇。

化合物 **16**: 无色油状物 (甲醇), ESI-MS m/z : 213 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.46 (2H, s, H-2), 3.73 (6H, s, 3, 5-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 148.4 (C-3, 5), 134.0 (C-4), 130.0 (C-1), 107.1 (C-2, 6), 73.1 (C-7), 65.7 (C-8), 56.3 (-OCH₃)。以上数据与文献报道^[25]基本一致, 故鉴定化合物 **16** 为 1,2-二羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲基苯基)-乙烷。

参考文献

- [1] 邱德文, 杜江. 中华本草 (苗药卷) [M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2005.
- [2] 贵州省中药材、民族药材质量标准 [S]. 2003.
- [3] 张松. 白龙须镇痛作用的实验研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(5): 1275-1275.
- [4] 任朝辉, 曹剑锋, 夏丽莎, 等. 百尾参祛痰止咳, 抗炎作用研究 [J]. 安徽农业科学, 2015, 43(11): 116-118.
- [5] 甘秀海, 梁志远, 王瑞. 百尾参抑菌活性研究 [J]. 贵阳学院学报: 自然科学版, 2012, 7(1): 43-44.
- [6] 陈磊. 百合科两种药用植物化学成分及生物活性研究 [D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [7] 吴保. 百尾参正丁醇层化学成分研究 [D]. 贵阳: 贵阳医学院, 2014.
- [8] 甘秀海, 赵超, 梁志远, 等. 百尾参止咳活性成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(23): 4099-4103.
- [9] 甘秀海, 周欣, 梁志远, 等. 百尾参的化学成分研

- 究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(23): 140-142.
- [10] Kijjoa A, Bessa J, Wattanadilok R, *et al.* Dibromotyrosine derivatives, a maleimide, aplysamine-2 and other constituents of the marine sponge *Pseudoceratina purpurea* [J]. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 2005, 60(8): 904-908.
- [11] Bertoli A, Fanfoni L, Felluga F, *et al.* Chemoenzymatic synthesis of optically active α -methylene- γ -carboxy- γ -lactams and γ -lactones [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2009, 20(19): 2305-2310.
- [12] 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.
- [13] Boakye-Yiadom M, Han L F, Li W, *et al.* Chemical constituents from stems of *Cistanches deserticola* [J]. *Chin Herb Med*, 2016, 8(3): 293-296.
- [14] Kuwada K, Kuramoto M, Utamura M, *et al.* Isolation and structural elucidation of a growth stimulant for arbuscular mycorrhizal fungus from *Laminaria japonica* Areschoug [J]. *J Appl Phycol*, 2006, 18(6): 795-800.
- [15] Vermeer H J, van Dijk C M, Kamerling J P, *et al.* Fucosylation of linear alcohols: A study of parameters influencing the stereochemistry of glycosylation [J]. *Eur J Org Chem*, 2001, 2001(1): 193-203.
- [16] 石晓丽, 毛泽伟, 左爱学, 等. 民族药岩白菜的化学成分研究 [J]. 云南中医学院学报, 2014, 37(1): 34-37.
- [17] Bitzer J, Zeeck A. 6-Deoxy- α -L-talopyranosides from *Streptomyces* sp. [J]. *Eur J Org Chem*, 2006(16): 3661-3666.
- [18] Nechepurenko I V, Polovinka M P, Komarova N I, *et al.* Low molecular weight phenolic compounds from *Hedysarum theinum* roots [J]. *Chem Nat Compd*, 2008, 44(1): 31-34.
- [19] Lee H J, Lee H J, Lee K, *et al.* Triterpene saponins and other constituents from *Fatsia japonica* [J]. *Chem Nat Compd*, 2010, 46(3): 499-501.
- [20] Chen C Y, Chang F R, Teng C M, *et al.* Cheritamine, A new *N*-fatty acyl tryptamine and other constituents from the stems of *Annona cherimola* [J]. *J Chin Chem Soc*, 1999, 46(1): 77-86.
- [21] Ayer W A, Singer P P. Phenolic metabolites of the bird's nest fungus *Nidula niveo-tomentosa* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(12): 2717-2721.
- [22] Bacterial degradation products of riboflavin III. Isolation, structure determination and biological transformation of 1-ribityl-2,3-dikto-1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethyl-quinoxaline [J]. *JACS*, 1959, 81(8): 1946-1951.
- [23] 张树军, 刘 焕, 李 军, 等. 蒙古苍耳全草化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(3): 329-333.
- [24] 赵爱华, 赵勤实, 李蓉涛, 等. 肾茶的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2004, 26(5): 563-568.
- [25] Habtemariam S, Waterman P G, Hartley T G. Fareanine and fareanol from leaves of *Medicosma fareana* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(1): 291-294.