

## 羊齿天门冬根中酚酸类化学成分研究

陶华明<sup>1</sup>, 王隶书<sup>3</sup>, 赵大庆<sup>4</sup>, 朱全红<sup>1</sup>, 刘永宏<sup>2\*</sup>

1. 南方医科大学中医药学院, 广东 广州 510515

2. 中国科学院南海海洋研究所 海洋生物资源可持续利用重点实验室, 广东 广州 510301

3. 吉林省中医药科学院, 吉林 长春 130021

4. 长春中医药大学药学院, 吉林 长春 130117

**摘要:** 目的 研究羊齿天门冬 *Asparagus filicinus* 根的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱及制备薄层色谱等技术进行分离纯化, 通过波谱分析 (MS、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR) 鉴定化合物结构。结果 从羊齿天门冬根 90% 乙醇提取物的醋酸乙酯部分分离得到 16 个酚酸类化合物, 分别鉴定为 3'-methoxynasin (1)、(+)-nyasol (2)、(-)-4'-O-methyl-nyasol (3)、iso-agatharesinol (4)、gobicusin A (5)、4-[5-(4-hydroxyphenoxy)-3-penten-1-ynyl] phenol (6)、1-methoxy-2-hydroxyl-4-[5-(4-hydroxy phenoxy)-3-penten-1-ynyl] phenol (7)、gobicusin B (8)、1-O-p-coumaroyl-3-O-feruloylglycerol (9)、1, 3-di-O-feruloylglycerol (10)、丁香酸 (11)、对羟基苯甲酸 (12)、阿魏酸 (13)、咖啡酸 (14)、反式松柏醇 (15)、香草酸 (16)。结论 除化合物 2 和 12 外, 其他化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 羊齿天门冬; 酚酸; 阿魏酸; 咖啡酸; 反式松柏醇; 香草酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253 - 2670(2011)11 - 2181 - 05

## Phenolic compounds from roots of *Asparagus filicinus*

TAO Hua-ming<sup>1</sup>, WANG Li-shu<sup>3</sup>, ZHAO Da-qing<sup>4</sup>, ZHU Quan-hong<sup>1</sup>, LIU Yong-hong<sup>2</sup>

1. School of Traditional Chinese Medicine, Southern Medical University, Guangzhou 510515, China

2. Key Laboratory of Marine Bio-resources Sustainable Utilization, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

3. Jilin Provincial Academy of Chinese Medicine Sciences, Changchun 130021, China

4. College of Pharmacy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the roots of *Asparagus filicinus*. **Methods** Silica gel, Sephadex LH-20, ODS column chromatography, and preparative TLC were used to isolate and purify the compounds. All the compounds were identified based on spectral analysis (including MS, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>13</sup>C-NMR). **Results** Sixteen phenolic compounds were isolated from 90% ethanol extract in the roots of *A. filicinus* and were characterized as 3'-methoxynasin (1), (+)-nyasol (2), (-)-4'-O-methyl-nyasol (3), iso-agatharesinol (4), gobicusin A (5), 4-[5-(4-hydroxyphenoxy)-3-penten-1-ynyl] phenol (6), 1-methoxy-2-hydroxy-4-[5-(4-hydroxyphenoxy)-3-penten-1-ynyl] phenol (7), gobicusin B (8), 1-O-p-coumaroyl-3-O-feruloylglycerol (9), 1, 3-di-O-feruloylglycerol (10), syringic acid (11), 4-hydroxybenzoic acid (12), fumalic acid (13), caffeic acid (14), *trans*-coniferyl alcohol (15), and vanillic acid (16), respectively. **Conclusion** These phenolic compounds are isolated from *A. filicinus* for the first time except compounds 2 and 12.

**Key words:** *Asparagus filicinus* Buchu. -Ham; phenolic acid; fumalic acid; caffeic acid; *trans*-coniferyl alcohol; vanillic acid

羊齿天门冬为百合科天门冬属植物羊齿天门冬 *Asparagus filicinus* Buchu. -Ham 的干燥块根。主产于云南和四川等省区, 为云南傣族和彝族民间用药, 其味苦, 性平, 用于治疗气管炎、肺炎和咳嗽, 现

代药理研究表明羊齿天门冬比同属植物芦笋具有更强的抑瘤作用<sup>[1]</sup>。迄今为止, 有关该植物化学成分报道较多, 留体皂苷为该属植物主要代表性化合物<sup>[2]</sup>。为了对该习用性民间药物的药用物质基础进行全

收稿日期: 2011-05-08

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (40706046)

作者简介: 陶华明(1980—), 男, 湖南永州人, 博士, 从事中药及天然药物活性成分研究。E-mail: taohm929@yahoo.com.cn

\*通讯作者 刘永宏 Tel: (020)89023244 E-mail: yonghongliu@scsio.ac.cn

面探讨, 本实验对羊齿天门冬进行了系统的化学成分研究, 从中分离得到 16 个酚酸类化合物, 分别鉴定为 3'-methoxynysasin (**1**)、(+)-nyasol (**2**)、(-)-4'-O-methyl-nyasol (**3**)、iso-agatharesinol (**4**)、gobicusin A (**5**)、4-[5-(4-hydroxyphenoxy)-3-penten-1-ynyl] phenol (**6**)、1-methoxy-2-hydroxy-4-[5-(4-hydroxyphenoxy)-3-penten-1-ynyl] phenol (**7**)、gobicusin B (**8**)、1-O-p-coumaroyl-3-O-feruloyl-glycerol (**9**)、1, 3-di-O-feruloylglycerol (**10**)、丁香酸 (syringic acid, **11**)、对羟基苯甲酸 (4-hydroxybenzoic acid, **12**)、阿魏酸 (fumalic acid, **13**)、咖啡酸 (caffeoic acid, **14**)、反式松柏醇 (*trans*-coniferyl alcohol, **15**)、香草酸 (vanillic acid, **16**)。除化合物 **2** 和 **12** 外, 其他化合物均为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

XRC—1 显微熔点仪; 1D, 2D-NMR 谱在氘代溶剂 ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , Pyridine- $d_5$ ,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) 中用 Bruker AC 500 核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标; 质谱 ESI-MS 在 Brucker Esquire-LC 质谱仪上测定; Sephadex LH-20 (25~100  $\mu\text{m}$ , Pharmacia Fine Chemical Co., Ltd.), Chromatorex ODS (100~200 目, Fuji Silysia Chemical Co., Ltd.); 硅胶 H、薄层色谱用预制硅胶板 H (0.20~0.25 mm) 均为青岛海洋化工厂产品, 制备型 GF<sub>254</sub> 薄层色谱硅胶板为烟台汇友硅胶发展有限公司产品; 薄层色谱展开剂为石油醚-醋酸乙酯或氯仿-甲醇-水, 10%硫酸乙醇溶液 (含大约 2% 香草醛), 喷洒后加热显色。

羊齿天门冬购于吉林省宏检药材公司, 经吉林省中医药科学院严仲铠教授鉴定为羊齿天门冬 *Asparagus filicinus* Buchu. -Ham 的干燥块根。

## 2 提取与分离

羊齿天门冬 10.0 kg 粉碎后, 90%乙醇加热回流提取 3 次, 滤过后浓缩至浸膏, 加水均匀分散, 分别用石油醚 (60~90 °C)、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得醋酸乙酯浸膏 84 g, 正丁醇浸膏 250 g。将醋酸乙酯浸膏用石油醚-丙酮、石油醚-醋酸乙酯、氯仿-甲醇和甲醇-水作为洗脱剂, 经过反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱纯化, 以及制备薄层色谱纯化, 分别得到化合物 **1**~**16**。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状液体,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 谱低场显示一个 1, 4-二取代的芳环质子

信号  $\delta_{\text{H}}$  7.15 (2H, d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , H-2, 6),  $\delta_{\text{H}}$  6.60 (2H, d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , H-3, 5) 和一个 1, 3, 4-三取代的芳环质子信号  $\delta$  6.77 (1H, d,  $J = 2.0 \text{ Hz}$ , H-2'), 6.75 (1H, d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , H-5'), 6.67 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.5 \text{ Hz}$ , H-6'); 另外还可以看到一对顺式双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.50 (1H, d,  $J = 11.5 \text{ Hz}$ ), 5.66 (1H, d,  $J = 10.0 \text{ Hz}$ ) 为 7, 8 位互耦的质子;  $\delta_{\text{H}}$  6.03 (1H, dq,  $J = 17.0, 10.5, 6.5 \text{ Hz}$ ), 5.15 (1H, dt,  $J = 1.5, 10.5 \text{ Hz}$ ), 5.11 (1H, dt,  $J = 1.5, 10.0 \text{ Hz}$ ) 为单取代双键 8', 9' 位互耦的质子信号;  $\delta_{\text{H}}$  4.45 (1H, dd,  $J = 6.5, 10.0 \text{ Hz}$ ) 的氢质子与 8, 8' 位的氢质子相互耦合, 为 H-7' 质子; 在高场还有一个含氧甲基信号  $\delta_{\text{H}}$  3.81 (3H, s)。光谱数据 (表 1) 与文献报道一致<sup>[3]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 3'-methoxynysasin。

化合物 **2**: 无色油状液体,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 谱与化合物 **1** 非常类似, 化合物 **2** 没有甲氧基, 而在芳香区有两对 1, 4-二取代的芳环质子信号  $\delta_{\text{H}}$  7.13 (2H, d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , H-2, 6), 6.76 (2H, d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , H-3, 5) 和  $\delta_{\text{H}}$  7.04 (2H, d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , H-2', 6'), 6.73 (2H, d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , H-3', 5'); 一对顺式双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.48 (1H, d,  $J = 11.5 \text{ Hz}$ ), 5.65 (1H, d,  $J = 10.0 \text{ Hz}$ ) 为 7, 8 位互耦的质子;  $\delta_{\text{H}}$  6.01 (1H, dq,  $J = 17.0, 10.5, 6.0 \text{ Hz}$ ), 5.14 (1H, dt,  $J = 1.6, 10.5 \text{ Hz}$ ),  $\delta_{\text{H}}$  5.10 (1H, dt,  $J = 1.6, 10.0 \text{ Hz}$ ) 为单取代双键 8', 9' 位互耦的质子信号;  $\delta_{\text{H}}$  4.47 (1H, dd,  $J = 6.5, 10.0 \text{ Hz}$ ) 的氢质子与 8, 8' 位的氢质子相互耦合, 为 H-7' 质子。光谱数据 (表 1) 与文献报道一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 (+)-nyasol。

化合物 **3**: 无色油状液体;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 谱与化合物 **2** 非常类似, 在芳香区有两对 1, 4-二取代的芳环质子信号  $\delta_{\text{H}}$  7.23 (2H, d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , H-2, 6), 6.86 (2H, d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , H-3, 5) 和  $\delta_{\text{H}}$  7.12 (2H, d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , H-2', 6'), 6.78 (2H, d,  $J = 8.5 \text{ Hz}$ , H-3', 5'); 1 对顺式双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.53 (1H, d,  $J = 11.5 \text{ Hz}$ ), 5.69 (1H, d,  $J = 10.0 \text{ Hz}$ ) 为 7, 8 位互耦的质子;  $\delta_{\text{H}}$  6.02 (dq,  $J = 16.0, 10.0, 6.0 \text{ Hz}$ ), 5.17 (dt,  $J = 1.6, 10.5 \text{ Hz}$ ), 5.15 (dt,  $J = 1.6, 10.0 \text{ Hz}$ ) 为单取代双键 8', 9' 位互耦的质子信号;  $\delta_{\text{H}}$  4.52 (1H, dd,  $J = 6.5, 10.0 \text{ Hz}$ ) 的氢质子与 8, 8' 位的氢质子相互耦合, 为 H-7' 质子; 与化合物 **2** 不同的是在高场还有一个甲氧基信号  $\delta_{\text{H}}$  3.81 (3H, s), 根据上述氢谱数据可推断该化合物为化合物 **2** 的 1 个羟基变成了甲氧基。光谱数据 (表 1) 与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 (-)-4'-O-methyl-nyasol。

**化合物 4:** 无色油状物,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Pyridine- $d_5$ ) 谱在芳香区有两对 1, 4-二取代的芳环质子信号  $\delta_{\text{H}}$  7.53 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6), 7.14 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, 5) 和  $\delta_{\text{H}}$  7.60 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6'), 7.16 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3', 5'); 1 对顺式双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.79 (1H, d,  $J = 11.5$  Hz), 6.54 (1H, d,  $J = 10.5$  Hz) 为 7, 8 位互耦的质子; 另外还有 2 个次甲基和 1 个亚甲基  $\delta_{\text{H}}$  4.63 (1H, m), 4.48 (1H, m), 4.04 (2H, m); 与化合物 2 相比, 化合物 4 少一对 8', 9' 位单取代双键, 在碳谱中多出了 2 个含氧的次甲基 ( $\delta_{\text{C}}$  77.3) 和亚甲基 ( $\delta_{\text{C}}$  65.7), 光谱数据 (表 1) 与文献报道一致<sup>[3]</sup>, 故鉴定化合物 4 为 iso-agatharesinol。

**化合物 5:** 无色油状物,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) 谱在芳香区有 1 个 1, 4-二取代的芳环质子信号  $\delta_{\text{H}}$  7.19 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, 5) 和 1 个 1, 3, 5-三取代的芳环质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.93 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.75 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-4'), 6.75 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6'); 1 对顺式双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.48 (1H, d,  $J = 11.6$  Hz), 6.06 (1H, d,  $J = 11.6$  Hz) 为 7, 8 位互耦的质子; 与化合物 4 类似, 有 2 个次甲基和 1 个亚甲基  $\delta_{\text{H}}$  3.94 (1H, m), 3.85 (1H, m), 3.45 (2H, m); 同时还多了一个甲氧基  $\delta_{\text{H}}$  3.84 (3H, s)。光谱数据 (表 1) 与文献一致<sup>[3]</sup>, 故鉴定化合物 5 为 gobicusin A。

**化合物 6:** 白色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 谱在芳香区有 2 对 1, 4-二取代的芳环质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.75 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6), 7.27 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, 5) 和  $\delta_{\text{H}}$  6.76 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-14, 18), 6.72 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-15, 17); 1 对反式双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.05 (dt, 1.8, 16.0 Hz), 6.29 (dt, 5.1, 16.0 Hz) 为 9, 10 位质子; 另外还有含氧亚甲基  $\delta_{\text{H}}$  4.56 (2H, dd,  $J = 1.8, 5.1$  Hz, H-11)。在碳谱中有 2 个炔烃碳  $\delta_{\text{C}}$  91.8 (C-7), 86.1 (C-8)。光谱数据 (表 2) 与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 6 为 4-[5-(4-hydroxyphenoxy)-3-penten-1-ynyl] phenol。

**化合物 7:** 白色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 谱在芳香区有一个 1, 3, 4-三取代的芳环质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.98 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.90 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.5$  Hz, H-5), 6.72 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6) 和 1 个叠加的 1, 4-二取代的芳环质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.80 (2H, 重叠, H-14, 18), 6.80 (2H, 重叠, H-15, 17), 碳谱中的对应的碳为  $\delta_{\text{C}}$  116.9 (C-14, 18), 117.2

表 1 化合物 1~5 的  $^{13}\text{C-NMR}$  数据 (125 MHz)Table 1  $^{13}\text{C-NMR}$  data (125 MHz) of compounds 1~5

碳位	1	2	3	4	5
1	129.8	130.1	129.7	129.3	130.3
2	131.0	131.0	129.9	130.0	129.7
3	116.1	116.1	113.7	116.1	115.0
4	157.6	157.6	158.6	157.3	156.3
5	116.1	116.1	113.7	116.1	115.0
6	131.0	131.0	129.9	130.0	129.7
7	129.8	129.6	128.7	130.0	129.1
8	132.4	132.6	131.7	131.4	130.6
1'	136.5	135.8	135.7	134.7	134.8
2'	121.2	129.6	128.9	130.8	120.8
3'	149.0	116.3	115.4	116.3	147.7
4'	146.1	156.9	154.1	156.9	112.0
5'	116.3	116.3	115.4	116.3	145.1
6'	112.6	129.6	128.9	130.8	115.1
7'	49.0	49.0	46.8	47.6	46.6
8'	142.3	142.8	140.8	77.3	76.5
9'	115.0	114.8	115.0	65.7	64.8
-OMe	56.5		55.3		55.6

(C-15, 17); 与化合物 6 类似, 还存在 1 对反式双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.02 (dt,  $J = 1.8, 16.0$  Hz), 6.25 (dt,  $J = 5.1, 16.0$  Hz) 为 9, 10 位质子; 另外还有含氧亚甲基  $\delta_{\text{H}}$  4.56 (2H, dd,  $J = 1.8, 5.1$  Hz, H-11), 1 个甲氧基  $\delta_{\text{H}}$  3.86 (3H, s)。碳谱中对应的两个炔烃碳  $\delta_{\text{C}}$  91.6 (C-7), 86.1 (C-8)。光谱数据 (表 2) 与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 7 为 1-methoxy-2-hydroxy-4-[5-(4-hydroxy phenoxy)-3-penten-1-ynyl] phenol。

**化合物 8:** 白色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 谱与化合物 7 非常类似, 在芳香区有 1 个 1, 3, 4-三取代的芳环质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.96 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.98 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.5$  Hz, H-5), 6.80 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6) 和 1 个叠加的 1, 4-二取代的芳环质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.85 (2H, 重叠, H-14, 18),  $\delta_{\text{H}}$  6.80 (2H, 重叠, H-15, 17), 1 对反式双键质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.03 (dt, 1.9, 16.0), 6.33 (dt, 5.0, 16.0) 为 9, 10 位质子; 另外还有含氧亚甲基  $\delta_{\text{H}}$  4.58 (2H, dd, 1.9, 5.0, H-11)。与化合物 7 相比, 该化合物有 2 个甲氧基  $\delta_{\text{H}}$  3.78 (3H, s), 3.91 (3H, s), 对应的碳为  $\delta_{\text{C}}$  56.1, 56.2。该化合物的 NMR 数据 (表 2) 与文献报道一致<sup>[7]</sup>,

表2 化合物6~10的<sup>13</sup>C-NMR数据(125 MHz)  
Table 2 <sup>13</sup>C-NMR data (125 MHz) of compounds 6–10

碳位	6	7	8	碳位	9	10
1	159.1	148.8	147.3	1	66.4	66.4
2	116.5	148.7	145.5	2	68.7	68.6
3	134.1	115.9	117.8	3	66.3	66.3
4	115.4	115.7	115.9	1'	127.2	128.1
5	134.1	126.3	124.5	2'	111.8	111.8
6	116.5	116.4	110.7	3'	150.6	150.7
7	91.8	91.6	90.8	4'	149.4	149.3
8	86.2	86.1	85.9	5'	116.5	116.5
9	113.5	113.3	112.7	6'	124.2	124.2
10	138.6	138.5	137.5	7'	147.3	147.3
11	69.8	69.8	68.6	8'	115.2	115.2
13	152.7	152.7	152.3	9'	169.0	168.0
14	116.9	116.9	116.3	1''	127.7	127.7
15	117.2	117.2	115.0	2''	131.3	111.8
16	153.2	153.2	154.3	3''	116.9	150.7
17	117.2	117.2	115.0	4''	161.3	149.3
18	116.9	116.9	116.3	5''	116.9	115.7
1-OMe	56.6	56.1	56.2	6''	131.3	124.2
				7''	147.0	147.3
				8''	114.9	115.2
				9''	169.0	169.0
				3'-OMe	56.5	56.5
				3''-OMe	56.5	56.5

故鉴定化合物8为gobicusin B。

化合物9：无色固体，<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 谱低场显示1个1,4-二取代的芳环质子信号  $\delta_H$  7.44 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-2'', 6''), 6.38 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-3'', 5'') 和1个1,3,4-三取代的芳环质子信号  $\delta_H$  7.18 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2'), 6.80 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-5'), 7.06 (1H, dd,  $J=2.0, 8.0$  Hz, H-6'); 2对反式双键质子信号  $\delta_H$  7.68 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-7''), 6.35 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-8''), 7.68 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-7'), 6.38 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-8'), 4.30 (4H, m, H-1, 3), 4.17 (1H, m, H-2); 另外还有一个甲氧基信号  $\delta_H$  3.88 (3H, s)。该化合物的NMR数据(表2)与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物9为1-O-p-coumaroyl-3-O-feruloylglycerol。

化合物10：无色固体，ESI-MS  $m/z$ : [M-H]<sup>-</sup> 443.1, [M+Na]<sup>+</sup> 467.0, 给出相对分子质量444, 分子式C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 谱与化合物9相似, 比化合物9多1个甲氧基, 芳香区变成了1对1,3,4-三取代的芳环质子信号。该化

合物的NMR数据(表2)与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物10为1,3-di-O-feruloylglycerol。

化合物11：白色晶体, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 中仅有2个质子信号: 2个芳香质子信号  $\delta$  7.35 (2H, s, H-2, 6), 2个甲氧基信号  $\delta$  3.90 (6H, s, 3, 5-OMe), 推断是一个对称的化合物, 根据文献报道<sup>[10]</sup>鉴定化合物11为丁香酸。

化合物12：白色晶体, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 中出现1对1,4-二取代芳环质子  $\delta$  7.90 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-3, 5); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 170.1 (-COOH), 122.7 (C-1), 133.0 (C-2, 6), 163.4 (C-4), 116.1 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物12为对羟基苯甲酸。

化合物13：白色晶体, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.19 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2), 7.08 (1H, dd,  $J=2.0, 8.0$  Hz, H-5), 6.83 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-6), 7.63 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-7), 6.34 (1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-8), 3.91 (3H, s, 3-OMe); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 171.1 (COOH), 127.9 (C-1), 111.8 (C-2), 150.6 (C-3), 149.4 (C-4), 116.5 (C-5), 124.0 (C-6), 146.9 (C-7), 116.1 (C-8), 56.5 (3-OMe)。以上数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物13为阿魏酸。

化合物14：白色晶体, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.06 (1H, d,  $J=1.5$  Hz, H-2), 6.94 (1H, dd,  $J=1.5, 8.0$  Hz, H-5), 6.80 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-6), 7.56 (1H, d,  $J=15.5$  Hz, H-7), 6.26 (1H, d,  $J=15.5$  Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 171.3 (-COOH), 127.8 (C-1), 115.1 (C-2), 146.7 (C-3), 149.4 (C-4), 116.5 (C-5), 122.9 (C-6), 147.0 (C-7), 115.7 (C-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物14为咖啡酸。

化合物15：白色晶体, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.81 (1H, br s, H-2), 7.13 (1H, br dd,  $J=1.5, 8.0$  Hz, H-6), 6.81 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-5), 3.89 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 6.86 (1H, d,  $J=13.0$  Hz, H-7), 5.85 (1H, d,  $J=13.0$  Hz, H-8), 4.32 (2H, d,  $J=6.5$  Hz, H-9)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物15为松柏醇。

化合物16：白色晶体, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.56 (1H, br s, H-2), 7.58 (1H, br s, H-6), 6.86 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-5), 3.90 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 170.1 (-COOH),

123.2 (C-1), 113.9 (C-2), 48.7 (C-3), 152.7 (C-4), 115.9 (C-5), 125.3 (C-6), 56.5 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 16 为香草酸。

#### 参考文献

- [1] 温晶媛, 李颖, 丁声颂, 等. 中国百合科天门冬属九种药用植物的药理作用筛选 [J]. 上海医科大学学报, 1993, 20(2): 107-111.
- [2] Zhou L B, Chen T H, Bastow K F, et al. Filiasparosides A-D, cytotoxic steroidal saponins from the roots of *Asparagus filicinus* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(8): 1263-1267.
- [3] Yang C X, Huang S S, Yang X P, et al. Nor-lignans and steroidal saponins from *Asparagus gobicus* [J]. *Planta Med*, 2004, 70(5): 446-451.
- [4] Tsui W Y, Brown G D. (+)-Nyasol from *Asparagus cochinchinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(6): 1413-1415.
- [5] Su B N, Zhu Q X, Jia Z J. Nor-lignan and sesquiterpenes from *Cremanthodium ellisi* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(8): 1103-1108.
- [6] Terada K, Honda C, Suwa K, et al. Acetylenic-compounds isolated from cultured-cells of *Asparagus officinalis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(4): 564-566.
- [7] Yang C X, Yuan C S, Jia Z J. Two new acetylenic compounds from *Asparagus gobicus* [J]. *Chin Chem Lett*, 2005, 16(3): 365-366.
- [8] Cooper R, Gottlieb H E, Lavie D. New phenolic diglycerides from *Aegilops ovata* [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17(9): 1673-1675.
- [9] Dellagreca M, Fiorentino A, Monaco P, et al. Antialgal phenylpropane glycerides from *Juncus effusus* [J]. *Nat Prod Lett*, 1998, 12(4): 263-270.
- [10] 卓敏, 吕寒, 任冰如, 等. 红凤菜化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(1): 30-32.
- [11] 侯峰, 郭汉文, 靳玲, 等. 沙拐枣的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(5): 669-670.
- [12] 宋成芝, 王跃虎, 华燕, 等. 绣球藤的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(2): 116-119.
- [13] Zhang H J, Sydara K, Tan G T, et al. Bioactive constituents from *Asparagus cochinchinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(2): 194-200.
- [14] 王晓梅, 张倩, 热娜·卡斯木, 等. 锁阳全草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 458-460.

#### 天津中草药杂志社开通网上在线投稿系统

天津中草药杂志社编辑出版的4种期刊《中草药》、*Chinese Herbal Medicines* (CHM, 中草药英文版)、《现代药物与临床》(原刊名《国外医药·植物药分册》)、《药物评价研究》(原刊名《中文科技资料目录·中草药》), 为提高稿件处理效率, 更好地为广大读者和作者服务, 中草药杂志社开通网上在线投稿系统。

1. 在线投稿请登陆天津中草药杂志社网站: <http://www.中草药杂志社.中国或 www.tiprpress.com> 点击进入4刊网页, 在页面左侧有“作者登录”链接, 第一次登陆按操作说明注册后进行在线投稿; 作者可通过点击“作者登录”进行稿件查询。
2. 原则上不再采用电子邮件、纸质投稿。

衷心感谢广大读者、作者和编委对本刊长期以来的关心和支持!