

毛竹笋化学成分研究 (I)

杜文鹏¹, 徐 彭^{1,2}, 刘 波¹, 徐向红¹, 赖学文¹, 李 斌^{1*}

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330004

2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006

摘要: 目的 对毛竹 *Phyllostachys edulis* 笋的化学成分进行研究。方法 利用反复硅胶柱色谱、开放性 ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱和制备液相色谱等方法对其进行提取、分离和纯化, 并结合核磁共振 (NMR)、质谱等现代波谱技术对所得化合物进行结构鉴定。结果 从毛竹笋 95%乙醇提取物中分离鉴定得到 18 个化合物, 分别为脱氧胸腺嘧啶核苷 (1)、尿嘧啶 (2)、胸腺嘧啶 (3)、香草酸 (4)、对羟基苯甲醛 (5)、腺嘌呤核苷 (6)、尿嘧啶核苷 (7)、2'-O-甲氧基尿嘧啶核苷 (8)、对羟基苯甲酸乙酯 (9)、环 (L-丙氨酸-L-缬氨酸) (10)、环 (L-苯丙氨酸-L-亮氨酸) (11)、酒渣碱 (12)、ethyl 4-(sulfooxy) benzoate (13)、吲哚-3-甲酸甲酯 (14)、顺式对羟基肉桂酸乙酯 (15)、反式对羟基肉桂酸乙酯 (16)、2-甲氧基-4-羟基-苯甲醛 (17)、对羟基苯乙腈 (18)。结论 所有化合物均首次从毛竹笋中分得, 化合物 6~18 为首次从刚竹属植物中分离得到。关键词: 毛竹笋; 香草酸; 腺嘌呤核苷; 环 (L-丙氨酸-L-缬氨酸); 酒渣碱; 吲哚-3-甲酸甲酯; 顺式对羟基肉桂酸乙酯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)03-0334-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.03.005

Chemical constituents from shoots of *Phyllostachys edulis* (I)

DU Wen-peng¹, XU Peng^{1,2}, LIU Bo¹, XU Xiang-hong¹, LAI Xue-wen¹, LI Bin¹

1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Materia Medica, Nanchang 330006, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the shoots of *Phyllostachys edulis*. **Methods** Compounds were isolated by using a combination of various chromatographic techniques including silica gel, ODS, Sephadex LH-20, reversed-phase HPLC, and others. And the structures were elucidated by the nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrometry, and other modern spectroscopy. **Results** Eighteen compounds were isolated from the shoots of *P. edulis* and identified as thymidine (1), uracil (2), 5-ethyluracil (3), 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid (4), *p*-hydroxy-benzaldehyde (5), adenosine (6), uridine (7), 2'-O-methyluridine (8), ethyl-*p*-hydroxybenzoate (9), cyclo (L-Val-L-Ala) (10), cyclo (L-Phe-L-Leu) (11), flazine (12), ethyl 4-(sulfooxy) benzoate (13), 1H-indole-3-carboxylic acid, methyl ester (14), *cis-p*-hydroxyl ethyl cinnamate (15), *trans-p*-hydroxyl ethyl cinnamate (16), 4-hydroxy-2-methoxy-benzaldehyde (17), and methyl *p*-hydroxy benzeneacetate (18). **Conclusion** All the compounds are isolated from the shoots of *P. edulis* for the first time, and compounds 6—18 are firstly obtained from the plants of *Phyllostachys* Sieb. et Zucc. **Key words:** shoots of *Phyllostachys edulis* (Carr.) Lehaie; 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid; adenosine; cyclo (L-Val-L-Ala); flazine; 1H-indole-3-carboxylic acid, methyl ester; *cis-p*-hydroxyl ethyl cinnamate

毛竹笋系禾本科竹亚科刚竹属 (*Phyllostachys*) 植物毛竹 *Phyllostachys edulis* (Carr.) Lehaie 竹鞭或秆基上的芽萌发分化而成的膨大的芽和幼嫩的茎。喜温暖湿润气候, 广泛分布于 400~800 m 的丘陵、低山山麓地带^[1-2]。在古代医书《本草纲目拾遗》中载: 竹笋有“利九窍、通血脉、化痰涎、消食胀”

等功效。现代药理研究表明竹笋对于肥胖、高血脂、高血压、糖尿病等病症具有预防作用^[3], 另有研究报道雷竹笋汁具有防治肝损伤的药理活性^[4]。由于毛竹笋药食两用的特殊价值, 因此找寻药理活性化学成分的研究日益活跃, 但迄今为止毛竹笋化学成分的研究成果较少, 故本实验对毛竹笋进行了系统的

收稿日期: 2014-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81160389)

作者简介: 杜文鹏 (1988—), 男, 硕士在读, 研究方向为中药化学成分。Tel: 18174011602 E-mail: duwenpeng19881114@126.com

*通信作者 李 斌, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事中药化学成分研究。Tel: (0791)87118827 E-mail: lbin@jzjt.com

化学成分研究,通过色谱技术等现代分离手段,并结合波谱技术,分离鉴定了18个化合物,分别为脱氧胸腺嘧啶核苷(thymidine, 1)、尿嘧啶(uracil, 2)、胸腺嘧啶(5-ethyluracil, 3)、香草酸(4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid, 4)、对羟基苯甲醛(*p*-hydroxybenzaldehyde, 5)、腺嘌呤核苷(adenosine, 6)、尿嘧啶核苷(uridine, 7)、2'-*O*-甲氧基尿嘧啶核苷(2'-*O*-methyluridine, 8)、对羟基苯甲酸乙酯(ethyl-*p*-hydroxybenzoate, 9)、环(L-丙氨酸-L-缬氨酸)[cyclo(L-Val-L-Ala), 10]、环(L-苯丙氨酸-L-亮氨酸)[cyclo(L-Phe-L-Leu), 11]、酒渣碱(flazine, 12)、ethyl 4-(sulfooxy) benzoate (13)、吲哚-3-甲酸甲酯(indole-3-carboxylic acid methyl ester, 14)、顺式对羟基肉桂酸乙酯(*cis-p*-hydroxyl ethyl cinnamate, 15)、反式对羟基肉桂酸乙酯(*trans-p*-hydroxyl ethyl cinnamate, 16)、2-甲氧基-4-羟基-苯甲醛(4-hydroxy-2-methoxy-benzaldehyde, 17)、对羟基苯乙腈(methyl *p*-hydroxy benzeneacetate, 18)。所有化合物均首次从毛竹笋中分得,化合物6~18为首次从刚竹属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Agilent 1100 系列 LC/MSD Trap-SL 型质谱仪(美国 Agilent 公司); Varian MP-400 (美国 Varian 公司)、Bruker ARX-500 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱用硅胶(100~200、200~300 目)均为青岛海洋化工厂产品; D-101 型大孔吸附树脂为天津海光化工有限公司生产; 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; Agilent 1100 和 Shimadzu LC-6AD 高效液相色谱仪(YMC 公司 PackODS-A C₁₈ 制备柱, 250 mm×20 mm, 5 μm); 实验所用试剂均为分析纯, 北京化工厂产品。

药材于2014年4月采自江西南昌湾里梅岭,经江西中医药大学药学院赖学文教授鉴定为禾本科竹亚科刚竹属植物毛竹 *Phyllostachys edulis* (Carr.) Lehaie 根状茎上初生嫩肥、短壮的芽或鞭,即毛竹笋,属毛竹笋中的优良品种。

2 提取与分离

干燥毛竹笋 275 kg, 95%乙醇回流提取3次,每次2 h,提取液合并,减压回收溶剂得棕色干膏(3 500 g),醇沉后得干膏(1 170 g)。再采用硅胶柱色谱,依次用氯仿、醋酸乙酯、丙酮、甲醇4种溶剂洗脱,得4个组分 ZL、ZY、ZB、ZJ。

组分 ZY 经硅胶柱色谱分离,采用石油醚-醋酸乙酯(99:1→5:1)梯度洗脱,最后用甲醇冲洗,得9个组分 ZY-1~ZY-9。组分 ZY-2 经硅胶柱色谱分离,采用石油醚-醋酸乙酯(99:1→5:1)梯度洗脱,最后用甲醇冲洗,得15个组分。组分 ZY-2-2 经开放性 ODS 柱色谱(0~100%甲醇)得组分 ZY-2-2-6,经反相 HPLC 制备色谱纯化(甲醇-水 35:65)得化合物 5 (2.4 mg)。组分 ZY-2-8 经开放性 ODS 柱色谱(0~100%甲醇)得组分 ZY-2-8-3 和 ZY-2-8-4,经反相 HPLC 制备色谱纯化(乙腈-水 8:92 和乙腈-水 11:89),分别得化合物 18 (6.4 mg)。组分 ZY-2-9 经大孔树脂柱色谱(0~100%乙醇)得组分 ZY-2-9-1,经重结晶得化合物 8 (2.0 mg)。

组分 ZY-5 经聚酰胺柱色谱分离(0~100%乙醇)洗脱,得组分6份。组分 ZY-5-1 经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(20:1→2:1)梯度洗脱,最后用甲醇冲洗,得11个组分 ZY-5-1-1~ZY-5-1-11。组分 ZY-5-1-1 经开放性 ODS 柱色谱(0~100%甲醇)得组分 ZY-5-1-1-1~ZY-5-1-1-10; ZY-5-1-1-1 经重结晶和反相 HPLC 制备色谱纯化(甲醇-水 8:92)得化合物 2 (5.4 mg) 和 3 (8.0 mg); ZY-5-1-1-2 经反相 HPLC 制备色谱(甲醇-水 8:92)纯化得化合物 10 (10.0 mg); ZY-5-1-1-3 经反相 HPLC 制备色谱纯化(甲醇-水 35:65)得化合物 1 (13.0 mg) 和 7 (5.2 mg); ZY-5-1-1-4 经 Sephadex LH-20 柱色谱(氯仿-甲醇 1:1)得化合物 4 (2.2 mg) 和 6 (11.0 mg); ZY-5-1-1-5 经反相 HPLC 制备色谱(甲醇-水 40:60)纯化得化合物 11 (10.0 mg)。组分 ZY-5-3 经开放性 ODS 柱色谱(0~100%甲醇)得组分 ZY-5-3-1~ZY-5-2-10; ZY-5-3-9 经重结晶得化合物 12 (2.3 mg)。

组分 ZL 经减压硅胶柱色谱分离,采用石油醚-醋酸乙酯(20:1→5:1)梯度洗脱,最后用甲醇冲洗,得4个组分 ZL-1~ZL-4。组分 ZL-2 经大孔树脂柱色谱(0~100%乙醇)得10个组分 ZL-2-1~ZL-2-10。组分 ZL-2-1 经反相 HPLC 制备色谱(甲醇-水 30:70)纯化得化合物 9 (5.4 mg) 和 17 (7.5 mg)。组分 ZL-2-2 经反复反相 HPLC 制备色谱纯化得化合物 13 (27.5 mg)、14 (7.5 mg)、15 (3.9 mg)、16 (9.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 165~167 °C。ESI-MS *m/z*: 243.1 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.68 (1H, brs, H-6), 6.16 (1H, t,

$J = 6.9$ Hz, H-1'), 4.23 (1H, m, H-3'), 3.75 (1H, m, H-4'), 3.56 (2H, qd, $J = 11.8, 3.8$ Hz, H-5'), 2.05 (2H, m, H-2'), 1.77 (3H, s, 5-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.9 (C-2), 150.6 (C-4), 136.3 (C-6), 109.5 (C-5), 87.40 (C-4'), 83.9 (C-1'), 70.6 (C-3'), 61.5 (C-5'), 39.6 (C-2'), 12.4 (5-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为脱氧胸腺嘧啶核苷。

化合物 **2**: 白色晶体 (氯仿-甲醇), mp 335~337 °C。ESI-MS m/z : 113.3 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.98 (1H, brs, 3-NH), 10.78 (1H, s, 1-NH), 7.37 (1H, dd, $J = 7.5, 5.6$ Hz, H-6), 5.41 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.4 (C-4), 151.6 (C-2), 142.2 (C-5), 100.3 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为尿嘧啶。

化合物 **3**: 白色针晶 (氯仿-甲醇), mp 184~186 °C。ESI-MS m/z : 127.0 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.98 (1H, brs, 3-NH), 10.57 (1H, brs, 1-NH), 7.24 (1H, brs, H-6), 1.73 (1H, s, 5-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.0 (C-4), 151.6 (C-2), 137.8 (C-6), 107.8 (C-5), 11.9 (5-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为胸腺嘧啶。

化合物 **4**: 白色针状结晶 (氯仿-甲醇)。ESI-MS m/z : 168 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.44 (1H, brs, -COOH), 9.82 (1H, s, 4-OH), 7.44 (1H, s, H-6), 7.42 (1H, s, H-2), 6.82 (1H, m, H-5), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.4 (-COOH), 151.2 (C-3), 147.2 (C-4), 123.6 (C-6), 121.7 (C-1), 115.1 (C-2), 112.8 (C-5), 55.6 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为香草酸。

化合物 **5**: 无色结晶 (丙酮)。ESI-MS m/z : 123.1 [M+H]⁺, 120.8 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.78 (1H, s, 1-CHO), 7.76 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2, 6), 6.92 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 191.0 (C=O), 163.5 (C-4), 132.2 (C-2, 6), 128.5 (C-1), 115.9 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **6**: 白色结晶粉末 (氯仿-甲醇), mp 234~236 °C。ESI-MS m/z : 268.4 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.34 (1H, s, H-2), 8.13 (1H, s, H-8), 7.33 (2H, s, -NH₂), 5.87 (1H, d, $J = 6.2$ Hz,

H-1'), 5.40 (2H, m, 2', 5'-OH), 5.16 (1H, m, 3'-OH), 4.60 (1H, q, $J = 5.9$ Hz, H-2'), 4.14 (1H, q, $J = 3.1$ Hz, H-3'), 3.95 (1H, q, $J = 3.2$ Hz, H-4'), 3.65 (1H, m, H-5'a), 3.55 (1H, m, H-5'b); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.3 (C-6), 152.5 (C-2), 149.2 (C-4), 140.0 (C-8), 119.5 (C-5), 88.0 (C-1'), 86.0 (C-4'), 73.5 (C-2'), 70.8 (C-3'), 61.8 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **6** 为腺嘌呤核苷。

化合物 **7**: 无色簇晶 (甲醇), mp 166~167 °C。ESI-MS m/z : 245.2 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.87 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 5.77 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, H-1'), 5.63 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 5.39 (1H, brs, 2'-OH), 5.11 (1H, brs, 3'-OH), 4.02 (1H, t, $J = 4.9$ Hz, H-2'), 3.96 (1H, m, H-3'), 3.83 (1H, m, H-4'), 3.59 (1H, m, H-5'b), 3.53 (1H, m, H-5'a); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.0 (C-4), 151.1 (C-2), 141.0 (C-6), 101.8 (C-5), 87.8 (C-1'), 84.9 (C-3'), 73.6 (C-2'), 70.0 (C-4'), 60.9 (C-5')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **7** 为尿嘧啶核苷。

化合物 **8**: 白色结晶粉末, mp 191~194 °C。ESI-MS m/z : 259.0 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.09 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 5.96 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-1'), 5.69 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 4.22 (1H, t, $J = 5.6$ Hz, H-3'), 3.96 (1H, m, H-4'), 3.85 (2H, m, H-5'), 3.72 (1H, dd, $J = 12.3, 2.9$ Hz, H-2'), 3.51 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.6 (C-4), 152.5 (C-2), 142.7 (C-6), 102.8 (C-5), 89.2 (C-1'), 86.4 (C-4'), 85.3 (C-2'), 70.1 (C-3'), 61.9 (C-5'), 59.1 (2'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为 2'-*O*-甲氧基尿嘧啶核苷。

化合物 **9**: 淡黄色雪花状结晶 (石油醚-醋酸乙酯)。ESI-MS m/z : 189.1 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.95 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 4.36 (1H, q, $J = 7.1$ Hz, H-2'), 1.38 (1H, t, $J = 7.1$ Hz, H-3'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 167.3 (C-1'), 160.5 (C-4), 132.1 (C-2, 6), 122.8 (C-1), 115.5 (C-3, 5), 61.2 (C-2'), 14.6 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为对羟基苯甲酸乙酯。

化合物 **10**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 171.1 [M+H]⁺, 193.3 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.11 (1H, brs, 1-NH), 7.98 (1H, brs, 4-NH), 3.88 (1H, q, $J = 7.1$ Hz, H-6), 3.68 (1H, m,

H-3), 2.15 (1H, m, H-7), 1.27 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-10), 0.94 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-8), 0.84 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.8 (C-5), 166.7 (C-2), 59.5 (C-3), 49.8 (C-6), 31.1 (C-7), 20.2 (C-10), 18.6 (C-8), 16.9 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为环 (*L*-丙氨酸-*L*-缬氨酸)。

化合物 **11**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 283.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.10 (1H, brs, Phe-NH), 8.06 (1H, brs, Leu-NH), 7.27 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, Phe-H-3', 5'), 7.22 (1H, t, $J = 7.1$ Hz, Phe-H-4'), 7.13 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, Phe-H-2', 6'), 4.16 (1H, s, Phe-H- α), 3.47 (1H, m, Leu-H- α), 3.13 (1H, dd, $J = 13.4, 3.7$ Hz, Phe-H- β 1), 2.83 (1H, dd, $J = 13.4, 4.9$ Hz, Phe-H- β 2), 1.42 (1H, m, Leu-H- γ), 0.76 (1H, ddd, $J = 13.8, 9.0, 4.7$ Hz, Leu-H- β 1), 0.63 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, Leu-H- δ 1), 0.60 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, Leu-H- δ 2), 0.12 (1H, ddd, $J = 13.9, 9.1, 5.2$ Hz, Leu-H- β 2); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.5 (Leu-CO), 166.2 (Phe-CO), 136.2 (Phe-C-1'), 130.5 (Phe-C-2', 6'), 128.2 (Phe-C-3', 5'), 126.8 (Phe-C-4'), 55.5 (Phe-C- α), 52.3 (Leu-C- α), 43.7 (Leu-C- β), 38.5 (Phe-C- β), 23.0 (Leu-C- γ), 22.9 (Leu-C- δ 1), 21.5 (Leu-C- δ 2)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为环 (*L*-苯丙氨酸-*L*-亮氨酸)。

化合物 **12**: 强荧光黄色粉末, mp 230~233 °C。ESI-MS m/z : 309.2 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.57 (1H, s, 9-NH), 8.84 (1H, s, H-4), 8.42 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5), 7.82 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-8), 7.65 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7), 7.43 (1H, d, $J = 3.4$ Hz, H-3'), 7.35 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-6), 6.63 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-4'), 5.47 (1H, s, 6'-OH), 4.68 (2H, m, H-6'); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.6 (C-10), 157.4 (C-5'), 151.3 (C-2'), 141.5 (C-8a), 137.1 (C-3), 132.6 (C-1a), 132.0 (C-1), 130.0 (C-4a), 129.0 (C-7), 122.2 (C-5), 121.1 (C-5a), 120.7 (C-6), 115.9 (C-4), 112.9 (C-8), 111.2 (C-3'), 109.4 (C-4'), 56.1 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为酒渣碱。

化合物 **13**: 黄色无定形粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 165.1 $[\text{M} - \text{HSO}_3]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.32 (1H, brs, -SO₃H), 7.80 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 4.24

(2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-2'), 1.28 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-3'); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 165.6 (C-1'), 162.0 (C-4), 131.4 (C-2, 6), 120.6 (C-1), 115.4 (C-3, 5), 60.1 (C-2'), 14.4 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 ethyl 4-(sulfooxy) benzoate。

化合物 **14**: 白色结晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 198.3 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 176.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 174.3 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.94 (1H, brs, 1-NH), 8.07 (1H, s, H-2), 7.99 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-7), 7.48 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-4), 7.19 (2H, m, H-5, 6); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.8 (C=O), 136.4 (C-2), 132.5 (C-8), 125.7 (C-9), 122.4 (C-4), 121.3 (C-6), 120.5 (C-5), 112.4 (C-7), 106.4 (C-3), 50.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为 吲哚-3-甲酸甲酯。

化合物 **15**: 淡黄色针晶 (氯仿), mp 121~123 °C。ESI-MS m/z : 193.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.91 (1H, brs, 4-OH), 7.63 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.85 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-7), 6.75 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 5.76 (1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-8), 4.11 (1H, q, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 1.20 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.1 (C-9), 158.9 (C-4), 143.1 (C-7), 132.6 (C-2, 6), 125.5 (C-1), 115.6 (C-8), 115.0 (C-3, 5), 59.7 (C-1'), 14.1 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为顺式对羟基肉桂酸乙酯。

化合物 **16**: 白色针晶 (氯仿), mp 152~154 °C。ESI-MS m/z : 193.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.01 (1H, brs, 4-OH), 7.57 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.55 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.79 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.38 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 4.16 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 1.24 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 166.7 (C-9), 159.9 (C-4), 144.7 (C-7), 130.4 (C-2, 6), 125.1 (C-1), 115.8 (C-8), 114.3 (C-3, 5), 59.8 (C-1'), 14.3 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为反式对羟基肉桂酸乙酯。

化合物 **17**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 153.2 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.77 (1H, s, -CHO), 7.42 (1H, dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, H-5), 7.38 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-3), 6.96 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 3.84 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz,

DMSO- d_6) δ : 191.1 (-C=O), 153.2 (C-4), 148.2 (C-2), 128.8 (C-1), 126.2 (C-3), 115.5 (C-5), 110.8 (C-6), 55.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **17** 为 2-甲氧基-4-羟基-苯甲醛。

化合物 **18**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 134.1 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.49 (1H, s, 4'-OH), 7.13 (2H, d, J = 8.1 Hz, H-2', 6'), 6.76 (2H, d, J = 8.2 Hz, H-3', 5'), 3.86 (2H, s, H-2); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.9 (C-4'), 129.3 (C-2', 6'), 121.2 (C-1'), 119.8 (C-1), 115.7 (C-3', 5'), 21.6 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **18** 为对羟基苯乙腈。

参考文献

- [1] 余传隆, 黄泰康, 丁志遵, 等. 中药辞海 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1993.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第9卷第1分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [3] 张勇, 徐彭, 谢勇辉, 等. 刚竹属化学成分及其抗肝损伤成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2013, 41(31): 12280-12282.
- [4] 刘彤云, 舒思洁, 舒慧. 雷竹笋汁对四氯化碳致大鼠急性肝损伤的防治作用 [J]. 医药导报, 2004, 23(2): 73-74.
- [5] 刘培培, 陶洪文, 吴芬, 等. 裸体方格星虫甲醇提取物的化学成分研究 [J]. 中国海洋药物杂志, 2008, 27(5): 28-30.
- [6] 贾陆, 李焕芬, 敬林林. 黄秋葵正丁醇部位化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(11): 1771-1773.
- [7] 孙武兴, 李锐, 李宁, 等. 毛金竹叶提取物化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(1): 39-45.
- [8] 杨杰, 纪瑞峰, 王丽莉, 等. 落花生茎叶醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(2): 147-149.
- [9] 李丽, 孙洁, 孙敬勇, 等. 马尾松花粉化学成分的分离与鉴定 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 530-532.
- [10] Li G Q, Deng Z W, Li J, *et al.* Chemical constituents from starfish *Asterias rollestoni* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2004, 13(2): 81-85.
- [11] 王兴娜, 杜建厂, 谭仁祥, 等. 担子菌黄卷缘齿菌的化学成分 [J]. 中草药, 2005, 36(8): 1126-1130.
- [12] Ding Z G, Zhao J Y, Yang P W, *et al.* ¹H and ¹³C NMR assignments of eight nitrogen containing compounds from *Nocardia alba* sp. nov (YIM 30243^T) [J]. *Magn Reson Chem*, 2009, 47(4): 366-370.
- [13] Furukawa T, Akutagawa T, Funatani H, *et al.* Cyclic dipeptides exhibit potency for scavenging radicals [J]. *Bioorg Med Chem*, 2012, 20(6): 2002-2009.
- [14] 董泽军, 王飞, 王睿睿, 等. 点柄乳牛肝菌子实体中抗 HIV-1 活性成分 [J]. 中草药, 2007, 38(3): 337-339.
- [15] Liu Q, Li J, Chai X Y, *et al.* Chemical constituents from Qianliang tea [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2013, 22(5): 427-430.
- [16] 许磊, 吴迪, 吴兆华, 等. 辽细辛地上部分化学成分的分离与鉴定 (2) [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(12): 964-967.
- [17] 陈永胜, 林小燕, 钟林静, 等. 三叶蔓荆的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(6): 1011-1013.
- [18] 江震猷, 张晓林, 彭霞, 等. 蝎子草抗菌活性成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2012, 23(3): 619-620.
- [19] 沈进, 梁健, 彭树林, 等. 星状凤毛菊的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 391-394.
- [20] 曲鹏, 刘培培, 付鹏, 等. 黄河三角洲耐盐真菌 *Penicillium chrysogenum* HK14-01 的次生代谢产物 [J]. 微生物学报, 2012, 52(9): 1103-1112.