

蜘蛛香化学成分研究

雍 妍, 黄 青, 王茹静, 李鸿翔, 张 海, 冯五文, 殷子晴, 刘 宇, 伏航漪, 谭玉柱*, 董小萍*

成都中医药大学药学院 中药材标准化教育部重点实验室 四川省中药资源系统研究与开发利用重点实验室-省部共建国家实验室培育基地, 四川 成都 611137

摘要: 目的 研究蜘蛛香 *Valeriana jatamansi* 根的化学成分。方法 药材采用乙醇渗漉提取, 利用 ODS 反相柱、硅胶柱、Sephadex LH-20 等色谱技术进行提取分离, 根据波谱分析鉴定化合物结构。结果 从蜘蛛香根 75%乙醇提取物中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 prinsepoil (1)、8-羟基松脂醇 (2)、松脂醇 (3)、2,5-methanocyclopenta-1,3-dioxin-7-ol (4)、松柏醛 (5)、vibutinal (6)、缬草醛 (7)、11-ethoxyviburtinal (8)、5-羟甲基糠醛 (9)、松脂素-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (10)、(7S,8R)-dehydroconiferyl alcohol-8,5'-dehydroconiferyl aldehyde-4-O-β-D-glucopyranoside (11)、厚朴酚 (12)、胡萝卜苷 (13)。结论 化合物 11、12 为首次从败酱科植物中分离得到, 5、6 为首次从缬草属植物中分离得到, 9、10 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 蜘蛛香; 4-羟基-3-甲氧基肉桂醛; 5-羟甲基糠醛; 松脂素-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷; 厚朴酚

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)23-3466-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.23.004

Chemical constituents from rhizomes of *Valeriana jatamansi*

YONG Yan, HUANG Qing, WANG Ru-jing, LI Hong-xiang, ZHANG Hai, FENG Wu-wen, YIN Zi-qing, LIU Yu, FU Hang-yi, TAN Yu-zhu, DONG Xiao-ping

Key Laboratory of Standardization of Chinese Herbal Medicine, Ministry of Education, State Key Laboratory Breeding Base of Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources, Co-construction by Province and Ministry, College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the rhizomes of *Valeriana jatamansi*. **Methods** The ethanol percolation extraction was isolated and purified by ODS column, silica gel column, and Sephadex LH-20 chromatography. All compounds were identified on the basis of spectral analysis. **Results** Thirteen compounds were isolated from the rhizomes of *V. jatamansi* and identified as prinsepoil (1), 8-hydroxypinoresinol (2), pinoresinol (3), 2,5-Methanocyclopenta-1,3-dioxin-7-ol (4), 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propenal (5), vibutinal (6), baldrinal (7), 11-ethoxyviburtinal (8), 5-hydroxymethyl furfural (9), pinoresinol-4'-O-β-D-glucoside (10), (7S,8R)-dehydroconiferyl alcohol-8,5'-dehydroconiferyl aldehyde-4-O-β-D-glucopyranoside (11), magnolol (12), and daucosterol (13). **Conclusion** Compounds 11 and 12 are isolated from the plants in Valerianaceae for the first time, compounds 5 and 6 are isolated from the plants of *Valeriana* L. for the first time, and compounds 9 and 10 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Valeriana jatamansi* Jones; 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propenal; 5-hydroxymethyl furfural; pinoresinol-4'-O-β-D-glucoside; magnolol

蜘蛛香为败酱科 (Valerianaceae) 缬草属 *Valeriana* L. 植物蜘蛛香 *Valeriana jatamansi* Jones 的根茎。其药性辛、温, 微苦。可用于理气和中、散寒除湿、活血消肿, 主治脘腹胀痛、呕吐泄泻、

小儿疳积、风寒湿痹、脚气水肿、月经不调、跌打损伤、疮疖^[1]。其分布于中国西南地区 and 印度等地, 生长在海拔 2 500 m 以下的山顶草地、林间和溪边。蜘蛛香根和根茎中主要含有挥发油、倍半萜、木脂

收稿日期: 2015-07-26

基金项目: 国家基础科学人才培养基金项目 (J13100340-11); 四川省教育厅重点项目 (15ZA0093); 成都中医药大学科技发展基金 (ZRQN1440)

作者简介: 雍 妍 (1989—), 女, 硕士在读, 研究方向为中药有效成分及质量标准研究。Tel: 15982204137 E-mail: 758077411@qq.com

*通信作者 谭玉柱 (1985—), 男, 博士在读, 讲师, 研究方向为中药有效成分及质量标准研究。Tel: (028)61800231 E-mail: 365762996@qq.com
董小萍 (1957—), 女, 教授, 博士生导师, 从事中药有效成分及质量标准研究。E-mail: dongxiaoping11@126.com

素、环烯醚萜类化合物,现代药理研究表明蜘蛛香有中枢神经抑制以及抗肿瘤作用。为进一步阐释蜘蛛香的化学物质基础,本课题组对蜘蛛香的化学成分进行研究,从其乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部分及正丁醇萃取部分分离得到13个化合物,通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等波谱技术确定化合物的结构,分别鉴定为prinsepoil(1)、8-羟基松脂醇(8-hydroxypinoresinol, 2)、松脂醇(pinoresinol, 3)、2,5-methanocyclopenta-1,3-dioxin-7-ol(4)、松柏醛[3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-propenal, 5]、vibutinal(6)、缬草醛(baldrinal, 7)、11-ethoxyviburtinal(8)、5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethyl furfural, 9)、松脂素-4'-O- β -D-葡萄糖苷(pinoresinol-4'-O- β -D-glucoside, 10)、(7S,8R)-dehydroconiferyl alcohol-8,5'-dehydroconiferyl aldehyde-4-O- β -D-glucopyranoside(11)、厚朴酚(magnolol, 12)、胡萝卜苷(daucosterol, 13)。其中,化合物11、12为首次从败酱科植物中分离得到,5、6为首次从缬草属植物中分离得到,9、10为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker BioSpin GmbH型超导核磁共振仪(瑞士Bruker BioSpin公司);岛津LC-10AT型高效液相色谱仪(日本岛津公司),色谱柱为Waters公司的ZO RBAX SB-C₁₈反相柱;反相填充材料RP₁₈(40~60 μm)为Merck公司产品;Sephadex LH-20(瑞士Pharmacia公司);MCI(日本三菱化学公司)。薄层色谱硅胶(GF)和柱色谱硅胶(200~300目)为青岛海洋化工厂产品;化学试剂为分析纯。

蜘蛛香药材于2014年7月采购于成都荷花池药材市场,经成都中医药大学董小萍教授鉴定为缬草属植物蜘蛛香 *Valeriana jatamansi* Jones. 的根茎。

2 提取与分离

蜘蛛香根5 kg,干燥粉碎后用75%乙醇润湿溶胀24 h,再用6倍量75%乙醇渗漉提取,合并提取液,减压蒸馏回收,静置过夜,之后再分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取3次,减压回收,得石油醚部分220 g、醋酸乙酯部分170 g、正丁醇部分160 g。

取醋酸乙酯部位(160 g)进行硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱,经薄层检测,合并浓缩后得14个部分(Fr. 1~14)。Fr. 2经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(30:1)等度洗脱,合并得29个组分(Fr. E1~E29),Fr. E16

经制备TLC,石油醚-醋酸乙酯(3:1)为展开剂,再经Sephadex LH-20凝胶柱色谱纯化,三氯甲烷-甲醇(7:3)洗脱,得化合物5(3.5 mg)。Fr. E14经Sephadex LH-20凝胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇1:1)、硅胶柱色谱(石油醚-丙酮10:1)分离,最后通过制备HPLC色谱,甲醇-水(60:40)洗脱,得到化合物7(10.3 mg)。Fr. E12经Sephadex LH-20凝胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇7:3)、硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯10:1)分离,最后通过制备TLC色谱,石油醚-丙酮(2:1)为展开剂,得到化合物8(10 mg)。Fr. 4经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(4:1)洗脱,最后Sephadex LH-20凝胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇1:1)纯化,得到化合物1(500 mg)。Fr. 6经MCI柱色谱,以甲醇-水(20:80 $\rightarrow$ 0:100)洗脱,再经硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(1:1)洗脱,得到化合物2(100 mg)。Fr. 5经MCI柱色谱,以甲醇-水(20:80 $\rightarrow$ 0:100)洗脱,再经Sephadex LH-20凝胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇1:1)纯化,得到化合物4(40 mg)。Fr. 7经MCI柱色谱,以甲醇-水(20:80 $\rightarrow$ 0:100)洗脱,再经Sephadex LH-20凝胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇1:1)纯化,得到化合物3(180 mg)。Fr. 13经MCI柱色谱,以甲醇-水(20:80 $\rightarrow$ 0:100)洗脱,再经Sephadex LH-20凝胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇1:1)纯化,得到化合物6(100 mg)。Fr. 8经MCI柱色谱,以甲醇-水(20:80 $\rightarrow$ 0:100)洗脱,得5个馏份(Fr. A1~A5),Fr. A3经Sephadex LH-20凝胶柱色谱(甲醇洗脱),得8个馏份(Fr. A3-1~A3-8),Fr. A3-4再经硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇30:1 $\rightarrow$ 15:1)得化合物10(170 mg),10个馏份(Fr. A3-1-1~A3-1-10),Fr. A3-1-9经制备TLC色谱,氯仿-甲醇(5:1)为展开剂,得化合物11(45 mg)。Fr. A3-1-10再经反相C₁₈色谱柱得到化合物12(13 mg)。Fr. A3-1-10-4再经制备TLC,三氯甲烷-甲醇-水(3:1:0.1)为展开剂得到化合物13(5 mg)。

取正丁醇部位(160 g)进行硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(100:0 $\rightarrow$ 0:100)梯度洗脱,经薄层色谱检识,合并浓缩后得10个部分(Fr. 1~27)。Fr. 3-4经Sephadex LH-20凝胶柱色谱,甲醇洗脱,经硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(40:1)洗脱,经制备薄层色谱(三氯甲烷-甲醇15:1),最后经反相C₁₈柱色谱,甲醇-水(30:70)洗脱,得到化合物9(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 390 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.87 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.80 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-6), 4.98 (1H, s, H-7), 4.12 (2H, d, $J = 9.5$ Hz, H-9a, 9'a), 3.98 (2H, d, $J = 9.5$ Hz, H-9b, 9'b), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 129.6 (C-1, 1'), 112.9 (C-2, 2'), 148.7 (C-3, 3'), 147.5 (C-4, 4'), 115.6 (C-5, 5'), 121.6 (C-6, 6'), 89.1 (C-7, 7'), 89.1 (C-8, 8'), 76.8 (C-9, 9'), 56.4 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[2], 故鉴定化合物 **1** 为 prinsepoil。

化合物 **2**: 白色针晶 (甲醇); ESI-MS m/z : 373 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.95 (1H, s, 4'-OH), 8.83 (1H, s, 4-OH), 6.95 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2'), 6.94 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2), 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.74~6.68 (2H, dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, H-6, 6'), 5.09 (1H, brs, H-7), 4.74 (2H, d, $J = 5.2$ Hz, H-7'), 4.49 (1H, s, 8-OH), 4.33 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-9'a), 3.91 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-9a), 3.70 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-9b), 3.75 (3H, s, 3-OCH₃), 3.74 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.60 (1H, dd, $J = 8.9, 6.4$ Hz, H-9'b), 2.88 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 132.4 (C-1'), 128.0 (C-1'), 112.2 (C-2), 110.7 (C-2'), 147.5 (C-3), 146.9 (C-3'), 146.0 (C-4), 145.9 (C-4'), 115.2 (C-5), 114.6 (C-5'), 120.3 (C-6), 118.9 (C-6'), 87.2 (C-7), 85.4 (C-7'), 91.1 (C-8), 60.8 (C-8'), 74.6 (C-9), 70.3 (C-9'), 55.6 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **2** 为 8-羟基松脂醇。

化合物 **3**: 褐色粉末; ESI-MS m/z : 358 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.90 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2, 2'), 6.87 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5, 5'), 6.81 (2H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6, 6'), 4.75 (2H, d, $J = 4.4$ Hz, H-7, 7'), 4.25 (2H, dd, $J = 9.2, 6.8$ Hz, H-9a, 9'a), 3.89 (2H, dd, $J = 9.2, 3.6$ Hz, H-9b, 9'b), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.12~3.09 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 132.9 (C-1, 1'), 108.8 (C-2, 2'), 146.9 (C-3, 3'), 145.3 (C-4, 4'), 114.4 (C-5, 5'), 119.0 (C-6, 6'), 85.9 (C-7, 7'), 54.1 (C-8, 8'), 71.6 (C-9, 9'), 56.0 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为松脂醇。

化合物 **4**: 褐色粉末; ESI-MS m/z : 212 $[M-H]^-$ 。

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.02 (1H, s, 7-OH), 4.98 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-1), 4.85 (1H, d, $J = 0.8$ Hz, H-11a), 4.77 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-11b), 3.90 (1H, dd, $J = 7.2, 3.1$ Hz, H-7), 3.40 (3H, s, 1-OCH₃), 3.10 (1H, m, H-5), 2.30 (1H, dd, $J = 4.6, 3.2$ Hz, H-9), 1.85~1.79 (2H, m, H-6a, 6b), 1.38 (3H, s, 10-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 149.1 (C-4), 107.0 (C-11), 97.0 (C-3), 93.6 (C-1), 81.9 (C-8), 79.0 (C-7), 55.2 (12-OCH₃), 43.0 (C-9), 42.7 (C-6), 36.4 (C-5), 18.8 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为 2,5-methanocyclopenta-1,3-dioxin-7-ol。

化合物 **5**: 红棕色粉末; ESI-MS m/z : 178 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.66 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1), 7.41 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3), 7.13 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-6'), 7.07 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.97 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.60 (1H, dd, $J = 15.8, 7.7$ Hz, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 153.0 (C-1), 114.9 (C-2), 193.6 (C-3), 126.68 (C-1'), 124.1 (C-2'), 146.9 (C-3'), 148.9 (C-4'), 109.4 (C-5'), 126.5 (C-6'), 56.0 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为松柏醛。

化合物 **6**: 深绿色粉末; ESI-MS m/z : 176 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.92 (1H, s, -CHO), 9.18 (1H, s, H-1), 7.93 (1H, s, H-3), 7.87 (1H, brs, H-7), 6.61 (1H, brs, H-6), 4.93 (2H, s, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 146.1 (C-1), 150.8 (C-3), 123.5 (C-4), 124.5 (C-5), 109.0 (C-6), 140.8 (C-7), 134.2 (C-8), 123.6 (C-9), 185.0 (C-10), 59.7 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 vibutinal。

化合物 **7**: 黄褐色粉末; ESI-MS m/z : 218 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.94 (1H, s, H-10), 9.19 (1H, s, H-1), 7.89 (1H, s, H-3), 7.88 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-7), 6.62 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-6), 5.26 (2H, s, H-11), 2.13 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 146.2 (C-1), 150.7 (C-3), 119.2 (C-4), 124.9 (C-5), 109.4 (C-6), 142.1 (C-7), 133.8 (C-8), 123.0 (C-9), 185.0 (C-10), 60.5 (C-11), 170.7 (C-12), 20.8 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为缬草醛。

化合物 **8**: 褐绿色粉末; ESI-MS m/z : 204 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.93 (1H, s, H-10), 9.20 (1H, s, H-1), 7.87 (1H, s, H-3), 7.85 (1H,

d, $J = 3.3$ Hz, H-7), 6.60 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-6), 4.68 (2H, s, H-11), 3.65 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, H-12), 1.30 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-13); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 146.1 (C-1), 150.7 (C-3), 121.6 (C-4), 124.5 (C-5), 109.2 (C-6), 141.1 (C-7), 134.3 (C-8), 122.9 (C-9), 184.9 (C-10), 66.9 (C-11), 66.6 (C-12), 22.7 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为 11-ethoxyviburtinal。

化合物 **9**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 126 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 9.60 (1H, s, CHO), 7.22 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-3), 6.53 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-4), 4.73 (2H, s, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 160.5 (C-2), 110.0 (C-3), 122.7 (C-4), 152.4 (C-5), 177.7 (C-7), 57.8 (6- CH_2OH)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为 5-羟甲基糠醛。

化合物 **10**: 金黄色粉末; ESI-MS m/z : 520 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.93 (1H, s, 4-OH), 7.08 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.97 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2'), 6.88 (1H, dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, H-6'), 4.92 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.68 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-7'), 4.63 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-7), 4.14 (2H, dd, $J = 11.3, 6.4$ Hz, H-9'a, 9a), 3.78 (3H, s, 3- OCH_3), 3.77 (3H, s, 3- OCH_3), 3.76 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-9b), 3.72 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-9b'), 3.30~3.51 (5H, m, sugar-H), 3.05 (2H, m, H-8, 8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 135.2 (C-1'), 132.2 (C-1), 110.5 (C-2'), 110.4 (C-2), 148.9 (C-3'), 147.4 (C-3), 145.9 (C-4), 145.8 (C-4'), 115.2 (C-5), 115.2 (C-5'), 118.6 (C-6), 118.1 (C-6'), 85.2 (C-7), 84.9 (C-7'), 53.5 (C-8), 53.7 (C-8'), 71.0 (C-9'), 70.0 (C-9), 55.8 (3- OCH_3), 55.6 (3'- OCH_3), 100.2 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.8 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.0 (C-5''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为松脂素-4'- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 518 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.61 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9'), 7.65 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-7'), 7.32 (1H, s, H-2'), 7.31 (1H, s, H-6'), 7.07 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.99 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.85 (1H, dd, $J = 8.3, 1.8$ Hz, H-6), 6.77 (1H, dd, $J = 15.7, 7.8$ Hz, H-8'), 5.64 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7), 4.89 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.85 (3H, s, 3'- OCH_3), 3.75 (3H, s, 3- OCH_3), 3.68~3.44 (2H, m, H-6''), 3.29~3.26 (2H,

m, H-3'', 5''), 3.24 (1H, m, H-2''), 3.18 (1H, m, H-4''); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 194.6 (C-7'), 151.1 (C-4'), 149.2 (C-3), 147.0 (C-4), 144.6 (C-3'), 135.1 (C-1), 130.4 (C-5'), 128.3 (C-1'), 126.6 (C-8'), 119.4 (C-6'), 118.5 (C-6), 115.8 (C-5), 113.2 (C-2'), 110.9 (C-2), 100.4 (glu-C-1''), 88.2 (C-7), 77.5 (glu-C-3''), 77.3 (glu-C-5''), 73.7 (glu-C-2''), 70.0 (glu-C-4''), 63.1 (C-9), 61.0 (glu-C-6''), 56.4 (3- OCH_3), 56.2 (3'- OCH_3), 53.1 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为 (7*S*,8*R*)-dehydroconiferyl alcohol-8,5'-dehydroconiferyl aldehyde-4- O - β -D-glucopyranoside。

化合物 **12**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 265 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.95 (2H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6, 6'), 6.72 (2H, dd, $J = 8.1, 2.2$ Hz, H-4, 4'), 6.39 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-3, 3'), 5.93 (2H, m, H-8, 8'), 5.01~5.04 (2H, dd, $J = 16.9, 1.9$ Hz, H-9a), 4.95~4.97 (2H, dd, $J = 10.1, 1.9$ Hz, H-9b), 3.22 (4H, d, $J = 6.7$ Hz, H-7, 7'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 162.0 (C-1, 1'), 139.8 (C-8, 8'), 129.9 (C-1, 1'), 129.8 (C-6, 6'), 127.4 (C-4, 4'), 124.8 (C-5, 5'), 119.2 (C-3, 3'), 114.8 (C-9, 9'), 39.7 (C-7, 7')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为厚朴酚。

化合物 **13**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 576 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.33 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-6), 4.90 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-1'), 3.66~3.63 (2H, m, H-6'), 0.96 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.82 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-29), 0.81~0.79 (6H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26, 27), 0.65 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 140.9 (C-5), 121.7 (C-6), 101.2 (C-1'), 77.4 (C-3'), 77.3 (C-5'), 77.2 (C-3), 73.9 (C-2'), 70.6 (C-4'), 61.6 (C-6'), 56.6 (C-14), 55.9 (C-17), 50.1 (C-9), 45.6 (C-24), 42.3 (C-13), 40.5 (C-12), 38.8 (C-10), 37.3 (C-1), 36.7 (C-20), 35.9 (C-22), 31.9 (C-7), 31.8 (C-7), 29.7 (C-2), 29.2 (C-25), 28.3 (C-16), 25.9 (C-23), 24.3 (C-15), 23.1 (C-28), 21.1 (C-11), 20.2 (C-26), 19.6 (C-19), 19.4 (C-27), 19.1 (C-27), 12.3 (C-29), 12.2 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **13** 为胡萝卜苷。

参考文献

[1] 南京中医药大学. 中药大辞典 (下册) [M]. 第二版. 上

- 海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [2] Piccinelli A L, Arana S, Caceres A, *et al.* New lignans from the roots of *Valeriana prionophylla* with antioxidative and vasorelaxant activities [J]. *Nat Prod*, 2004, 67(14): 1135-1140.
- [3] Cowana S, Stewart M, Abbiwb D K, *et al.* Nashd. Lignans from *Strophanthus gratus* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72: 80-82.
- [4] Nathan R, Guz, R, Frank S. Spectral comparisons of coniferyl and cinnamyl alcohol epoxide derivatives with a purported *cis*-epoxyconiferyl alcohol isolate [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54(8): 897-899.
- [5] Yang X P, Li E W, Zhang Q, *et al.* Five new iridoids from *Patrinia rupestris* [J]. *Chem Biodiver*, 2006, 15(3): 762-770.
- [6] Wang L Q, Wu M M, Huang J, *et al.* Chemical constituents of *Eria spicata* [J]. *Chem Nat Compd*, 2012, 48(1): 168-169.
- [7] 刘富垒, 冯 锋, 柳文媛. 糙叶败酱化学成分研究 [J]. *药学与临床研究*, 2010, 20(4): 356-359.
- [8] Chen R J, Li L Y, Rong H, *et al.* 11-Methoxyviburtinal, A new iridoid from *Valeriana jatamansi* [J]. *Arch Pharm Res*, 2005, 28(10): 1161-1163.
- [9] 李广志, 陈 峰, 沈连钢, 等. 石菖蒲根茎的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2013, 44(7): 808-811.
- [10] Dong M W, Wen J P, Yong H W, *et al.* A new isorhamnetin glycoside and other phenolic compounds from *Callianthemum taipaicum* [J]. *Molecules*, 2012, 17(10): 4595-4603.
- [11] 袁贤达, 高慧敏, 陈两绵, 等. 大血藤中 1 个新的木脂素类化合物 [J]. *中国中药杂志*, 2013, 38(13): 2118-2124.
- [12] 赵雪娇, 王海峰, 赵丹奇, 等. 当归化学成分的分离与鉴定 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2013, 30(3): 180-184.
- [13] Wu X Y, Chao Z M, Wang C, *et al.* Extraction and crystal structure of β -sitosterol [J]. *Chin J Struct Chem*, 2014, 33(5): 801-806.