

## 多花黄精地上部分化学成分的研究

徐景萱, 刘力, 杨胜祥\*, 况燚\*

浙江农林大学 浙江省林业生物质化学利用重点实验室, 浙江 临安 311300

**摘要:** 目的 研究多花黄精 *Polygonatum cyrtonema* 地上部分的化学成分。方法 采用色谱分离技术进行分离和纯化, 并根据波谱学数据鉴定化合物的结构。**结果** 从多花黄精地上部分的甲醇提取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 (3R)-5,7-dihydroxy-3-(2'-hydroxy-4'-methoxybenzyl)-chroman-4-one (1)、5,7-dihydroxy-6-methyl-3-(2',4'-dihydroxybenzyl)-chroman-4-one (2)、5,7-dihydroxy-6-methyl-3-(4'-hydroxybenzyl)-chroman-4-one (3)、(3S)-3,7-dihydroxy-8-methoxy-3-(3',4'-methylenedioxybenzyl)-chroman-4-one (4)、芹菜素 (5)、山柰酚 (6)、香草酸 (7)、反式对羟基桂皮酸 (8)、反式对羟基桂皮酸甲酯 (9)、水杨酸 (10)、(+)-丁香脂酸 (11)、balanophonin B (12)、咖啡酸 (13)、苯丙氨酸 (14) 和松柏醛 (15)。**结论** 化合物 1、2、7、11、14 和 15 为首次从多花黄精中分离得到, 化合物 3、4 和 12 为首次从黄精属植物中分离得到。

**关键词:** 多花黄精; 香草酸; (+)-丁香脂酸; balanophonin B; 松柏醛

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)20-3569-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.20.004

## Chemical constituents from aerial part of *Polygonatum cyrtonema*

XU Jing-xuan, LIU Li, YANG Sheng-xiang, KUANG Yi

Zhejiang Provincial Key Laboratory of Chemical Utilization of Forestry Biomass, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the aerial part of *Polygonatum cyrtonema*. **Methods** The compounds were isolated and purified by means of chromatographic techniques and their structures were identified on the basis of spectral features. **Results** Fifteen known compounds were isolated in methanol extract from the aerial part of *P. cyrtonema* and their structures were identified as (3R)-5,7-dihydroxy-3-(2'-hydroxy-4'-methoxybenzyl)-chroman-4-one (1), 5,7-dihydroxy-6-methyl-3-(2',4'-dihydroxybenzyl)-chroman-4-one (2), 5,7-dihydroxy-6-methyl-3-(4'-hydroxybenzyl)-chroman-4-one (3), (3S)-3,7-dihydroxy-8-methoxy-3-(3',4'-methylenedioxybenzyl)-chroman-4-one (4), apigenin (5), kaempferol (6), vanillic acid (7), *trans*-*p*-hydroxycinnamic acid (8), *trans*-*p*-hydroxycinnamic acid methyl ester (9), salicylic acid (10), (+)-syringaresinol (11), balanophonin B (12), caffeic acid (13), phenylalanine (14), and coniferaldehyde (15). **Conclusion** Compounds 1, 2, 7, 11, 14, and 15 are firstly obtained from *P. cyrtonema*. Compounds 3, 4, and 12 are isolated from the plants of *Polygonatum* Mill. for the first time.

**Key words:** *Polygonatum cyrtonema* Hua; vanillic acid; (+)-syringaresinol; balanophonin B; coniferaldehyde

多花黄精 *Polygonatum cyrtonema* Hua 为多年生草本阴性植物, 系百合科 (Liliaceae) 黄精属 *Polygonatum* Mill. 药用植物, 以其根茎入药, 具有补气润肺、养阴生津、益肾补脾、延年益寿等功效。现代药理学研究证明, 多花黄精具有抗衰老、抗肿瘤、降血糖、调血脂、抗粥样动脉硬化、抗病毒、抗菌、提高机体免疫功能等多种药理作用<sup>[1]</sup>。目前,

对多花黄精化学成分的研究主要集中在块状根部分, 主要化学成分为黄酮类、三萜皂苷类和木脂素类化合物<sup>[2-3]</sup>。但是, 对其地上部分化学成分的研究尚未见文献报道, 为了更好地开发利用多花黄精的地上部分, 本实验对多花黄精地上部分的化学成分进行了研究, 从其甲醇提取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 (3R)-5,7-dihydroxy-3-(2'-hydroxy-

收稿日期: 2016-05-27

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (31200262); 浙江省重点科技创新团队项目 (2013TD17); 林业工程学科创新团队基金项目 (206001000710)

作者简介: 徐景萱, 女, 从事天然药物化学研究。

\*通信作者 杨胜祥 Tel: (0571) 63742775 E-mail: shengxiangyang2000@163.com

况燚 Tel: (0571) 63742775 E-mail: kuang\_yan\_yan@163.com

4'-methoxybenzyl)-chroman-4-one (**1**)、5,7-dihydroxy-6-methyl-3-(2',4'-dihydroxybenzyl)-chroman-4-one (**2**)、5,7-dihydroxy-6-methyl-3-(4'-hydroxybenzyl)-chroman-4-one (**3**)、(3S)-3,7-dihydroxy-8-methoxy-3-(3',4'-methylenedioxybenzyl) chroman-4-one (**4**)、芹菜素 (apigenin, **5**)、山柰酚 (kaempferol, **6**)、香草酸 (vanillic acid, **7**)、反式对羟基桂皮酸 (*trans*-*p*-hydroxycinnamic acid, **8**)、反式对羟基桂皮酸甲酯 (*trans*-*p*-hydroxycinnamic acid methyl ester, **9**)、水杨酸 (saliylic acid, **10**)、(+)-丁香脂酸 [(+)-syringaresinol, **11**]、balanophonin B (**12**)、咖啡酸 (caffeic acid, **13**)、苯丙氨酸 (phenylalanine, **14**) 和松柏醛 (coniferaldehyde, **15**)。其中, 化合物 **1**、**2**、**7**、**11**、**14** 和 **15** 为首次从多花黄精中分离得到, 化合物 **3**、**4** 和 **12** 为首次从黄精属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

XRC-1 型显微熔点仪 (四川大学科仪厂); Bruker DRX-500 型核磁共振仪 (Bruker 公司); VG AUTO spec-3000 质谱仪 (VG 仪器公司)。柱色谱用硅胶 (100~200、200~300 目) 和薄层色谱用硅胶 GF<sub>254</sub> 均由青岛海洋化工厂生产。反相用材料 RP<sub>18</sub> 为 Merck 公司产品。Sephadex LH-20 由 Fluka 公司生产。其余试剂均为分析纯。

本实验所用的多花黄精采自浙江临安天目山自然保护区, 由浙江农林大学桂仁意副教授鉴定为多花黄精 *Polygonatum cyrtonema* Hua。植物标本 (ZA140605) 保存于浙江农林大学天然产物研究室。

## 2 提取与分离

干燥的多花黄精地上部分 (5 kg), 粉碎, 用甲醇室温浸提, 合并提取液, 减压浓缩得到甲醇总浸膏。将甲醇总浸膏分散在蒸馏水中悬浮, 分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取, 浓缩后分别得到石油醚浸膏 (48 g)、醋酸乙酯浸膏 (50 g) 和正丁醇浸膏 (77 g)。醋酸乙酯浸膏再经硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 氯仿-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱, TLC 检测合并为 7 个组分 Fr. 1~7。Fr. 3 再进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-丙酮 (10:1→1:1) 梯度洗脱, TLC 检测后合并为 4 个部分 Fr. 3A~3D。Fr. 3B 用 Sephadex LH-20 (甲醇) 纯化得到化合物 **7** (9.2 mg)、**9** (8.8 mg) 和 **13** (10.2 mg)。Fr. 4 进行硅胶柱色谱分离, 用氯仿-甲醇 (10:1→1:1) 梯度洗脱, 再用 MCI 和制备薄层色谱分离得到化合物 **8** (7.9 mg)、**10** (9.1 mg)、**14** (9.7 mg) 和 **15**

(9.7 mg)。Fr. 5 进行 RP<sub>18</sub> 分离, 用甲醇-水 (10:90→80:20) 梯度洗脱, TLC 检测后合并为 3 个部分 Fr. 5A~5C。Fr. 5B 用 Sephadex LH-20 (氯仿-丙酮 1:1) 分离得到化合物 **1** (8.2 mg)、**2** (10.5 mg)、**3** (11.9 mg) 和 **4** (9.9 mg)。Fr. 6 进行 RP<sub>18</sub> 分离, 用甲醇-水梯度洗脱, 再用 Sephadex LH-20 (甲醇) 和制备薄层色谱分离得到化合物 **5** (8.9 mg)、**6** (14.7 mg)、**11** (12.1 mg) 和 **12** (9.8 mg)。

## 3 结构鉴定

**化合物 1:** 浅黄色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.88 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6'), 6.31 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-3'), 6.28 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-5'), 5.76 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.70 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 4.14 (1H, dd, *J* = 11.5, 4.5 Hz, H-2α), 4.01 (1H, dd, *J* = 11.5, 8.0 Hz, H-2β), 3.73 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.15 (1H, dd, *J* = 13.5, 4.5 Hz, H-9α), 2.84 (1H, m, H-3), 2.56 (1H, dd, *J* = 13.5, 9.5 Hz, H-9β); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 200.9 (C-3), 168.8 (C-7), 165.7 (C-5), 164.9 (C-8a), 161.4 (C-4'), 157.8 (C-2'), 132.6 (C-6'), 118.6 (C-1'), 105.8 (C-5'), 102.7 (C-4a), 102.5 (C-3'), 97.2 (C-6), 96.1 (C-8), 70.5 (C-2), 55.9 (C-4'-OCH<sub>3</sub>), 46.5 (C-3), 28.3 (C-9)。以上数据与文献报道一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 (3*R*)-5,7-dihydroxy-3-(2'-hydroxy-4'-methoxybenzyl)-chroman-4-one。

**化合物 2:** 浅黄色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.81 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-6'), 6.25 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-3'), 6.16 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.5 Hz, H-5'), 5.80 (1H, s, H-8), 4.15 (1H, dd, *J* = 11.5, 4.0 Hz, H-2α), 4.02 (1H, dd, *J* = 11.5, 7.0 Hz, H-2β), 3.07 (1H, dd, *J* = 13.5, 5.0 Hz, H-9α), 2.88 (1H, m, H-3), 2.53 (1H, dd, *J* = 13.5, 10.0 Hz, H-9β), 1.88 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 200.1 (C-4), 165.8 (C-5), 162.9 (C-7), 162.4 (C-8a), 158.4 (C-4'), 157.6 (C-2'), 132.6 (C-6'), 116.8 (C-1'), 107.5 (C-5'), 105.2 (C-6), 103.6 (C-3'), 102.5 (C-4a), 94.9 (C-8), 70.5 (C-2), 46.5 (C-3), 6.9 (6-CH<sub>3</sub>)。以上数据和文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 5,7-dihydroxy-6-methyl-3-(2',4'-dihydroxybenzyl)-chroman-4-one。

**化合物 3:** 浅黄色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.04 (2H, dd, *J* = 8.5, 2.5 Hz, H-2', 6'), 6.74 (2H, dd, *J* = 8.5, 2.5 Hz, H-3', 5'), 5.95 (1H, s, H-8), 4.21 (1H, dd, *J* = 11.5, 4.0 Hz, H-2α), 4.05 (1H, dd, *J* = 11.5, 7.0 Hz, H-2β), 3.09 (1H, dd, *J* = 13.5, 5.0

Hz, H-9 $\alpha$ ), 2.78 (1H, m, H-3), 2.63 (1H, dd,  $J$  = 13.5, 10.0 Hz, H-9 $\beta$ ), 1.94 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 200.0 (C-4), 166.4 (C-5), 163.3 (C-7), 162.4 (C-8a), 157.6 (C-4'), 131.5 (C-2', 6'), 130.6 (C-1'), 116.8 (C-3', 5'), 105.6 (C-6), 102.9 (C-4a), 95.2 (C-8), 70.5 (C-2), 48.5 (C-3), 33.6 (C-9), 7.4 (6-CH<sub>3</sub>)。以上数据和文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物**3**为5,7-dihydroxy-6-methyl-3-(4'-hydroxybenzyl)-chroman-4-one。

**化合物4:** 浅黄色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.62 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5), 6.76 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-6, 5'), 6.74 (1H, brs, H-2'), 6.64 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-6'), 5.96 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 4.42 (1H, d,  $J$  = 11.5 Hz, H-2 $\alpha$ ), 4.15 (1H, d,  $J$  = 11.5 Hz, H-2 $\beta$ ), 3.99 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 194.5 (C-4), 156.1 (C-7), 154.6 (C-8a), 147.6 (C-3'), 146.7 (C-4'), 134.9 (C-8), 128.0 (C-1'), 123.8 (C-5), 123.5 (C-6'), 113.1 (C-4a), 110.9 (C-2'), 110.5 (C-6'), 108.2 (C-5'), 100.9 (C-OCH<sub>2</sub>O-), 72.8 (C-2), 72.6 (C-3), 61.5 (8-OCH<sub>3</sub>), 40.8 (C-9)。以上数据和文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物**4**为(3S)-3,7-dihydroxy-8-methoxy-3-(3', 4'-methylenedioxybenzyl)-chroman-4-one。

**化合物5:** 黄色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.94 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, brs, H-8), 6.18 (1H, brs, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 181.8 (C-4), 164.0 (C-2), 163.8 (C-7), 161.5 (C-5), 161.2 (C-4'), 157.4 (C-9), 128.6 (C-2', 6'), 121.3 (C-1'), 115.9 (C-3', 5'), 103.8 (C-10), 102.7 (C-3), 98.9 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物**5**为芹菜素。

**化合物6:** 黄色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 8.04 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 6.16 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 177.4 (C-4), 165.6 (C-7), 162.6 (C-5), 160.5 (C-4'), 158.3 (C-9), 148.0 (C-2), 137.0 (C-3), 130.7 (C-2', 6'), 123.7 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 104.6 (C-10), 99.3 (C-6), 94.6 (C-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物**6**为山柰酚。

**化合物7:** 无色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.57 (1H, brs, H-2), 7.55 (1H, dd,  $J$  = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 6.83 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5), 3.89 (3H,

s, 4-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 170.1 (COOH), 152.6 (C-3), 148.7 (C-4), 125.3 (C-6), 123.1 (C-1), 115.7 (C-2), 113.9 (C-5), 56.5 (4-OCH<sub>3</sub>)。以上数据和文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物**7**为香草酸。

**化合物8:** 白色针状晶体(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.58 (1H, d,  $J$  = 15.5 Hz, H-7), 7.43 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.29 (1H, d,  $J$  = 15.5 Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 171.1 (C-9), 161.0 (C-4), 146.4 (C-7), 131.0 (C-2, 6), 127.2 (C-1), 116.7 (C-3, 5), 116.0 (C-8)。以上数据和文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物**8**为反式对羟基桂皮酸。

**化合物9:** 白色针状晶体(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 10.09 (1H, brs, H-OH), 7.58 (1H, d,  $J$  = 15.5 Hz, H-7), 7.55 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.79 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.40 (1H, d,  $J$  = 15.5 Hz, H-8), 3.68 (3H, s, 9-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 170.1 (C-9), 159.8 (C-4), 144.8 (C-7), 130.4 (C-2, 6), 125.0 (C-1), 115.8 (C-3, 5), 113.7 (C-8), 51.1 (9-OCH<sub>3</sub>)。以上数据和文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物**9**为反式对羟基桂皮酸甲酯。

**化合物10:** 无色针状晶体(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.94 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 7.52 (1H, m, H-4), 7.01 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-3), 6.94 (1H, m, H-5); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 174.0 (C-7), 162.1 (C-2), 136.9 (C-4), 119.4 (C-5), 111.4 (C-1), 117.7 (C-3), 130.9 (C-6)。以上数据和文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物**10**为水杨酸。

**化合物11:** 白色片状晶体(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.67 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.72 (2H, d,  $J$  = 4.5 Hz, H-7, 7'), 4.25 (2H, dd,  $J$  = 9.0, 7.0 Hz, H-9 $\alpha$ , 9' $\alpha$ ), 3.88 (2H, dd,  $J$  = 9.0, 3.5 Hz, H-9 $\beta$ , 9' $\beta$ ), 3.86 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.16 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 149.6 (C-3, 3', 5, 5'), 136.3 (C-4, 4'), 133.3 (C-1, 1'), 104.4 (C-2, 2', 6, 6'), 87.9 (C-7, 7'), 72.9 (C-9, 9'), 56.8 (3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>), 55.6 (C-8, 8')。以上数据和文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物**11**为(+)-丁香脂酸。

**化合物12:** 白色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.98 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-3'), 6.94 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-3), 6.87 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz, H-5'), 6.85 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz, H-5), 6.82 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-6'), 6.80 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-6), 5.40 (1H,

$d, J = 4.5$  Hz, H-7'), 5.23 (1H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-7), 4.30 (1H, m, H-9 $\alpha$ ), 4.04 (1H, m, H-9 $\beta$ ), 3.88 (3H, s, 2'-OCH<sub>3</sub>), 3.86 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.66 (1H, m, H-8'), 3.36 (1H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 179.9 (C-9), 149.7 (C-2'), 149.5 (C-2), 148.6 (C-1'), 147.8 (C-1), 133.5 (C-4'), 132.6 (C-4), 120.1 (C-5'), 119.8 (C-5), 116.8 (C-6'), 116.4 (C-6), 111.0 (C-3'), 110.9 (C-3), 87.4 (C-7'), 85.4 (C-7), 74.1 (C-9'), 56.8 (2'-OCH<sub>3</sub>), 56.7 (2-OCH<sub>3</sub>), 54.8 (C-8'), 51.3 (C-8)。以上数据和文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为 balanophonin B。

化合物 **13**: 淡黄色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.19 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-8), 6.78 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.93 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-6), 7.00 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 7.52 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-7); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 127.9 (C-1), 115.8 (C-2), 146.9 (C-3), 149.4 (C-4), 116.7 (C-5), 122.8 (C-6), 147.1 (C-7), 115.1 (C-8), 171.3 (C-9)。以上数据和文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为咖啡酸。

化合物 **14**: 白色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : 7.36 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2, 6), 7.30 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, H-4), 7.24 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3, 5), 3.90 (1H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-8), 3.21 (1H, dd,  $J = 14.5, 5.0$  Hz, H-7 $\alpha$ ), 3.04 (1H, dd,  $J = 14.5, 5.0$  Hz, H-7 $\beta$ ); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : 173.9 (C-9), 135.2 (C-1), 129.4 (C-3, 5), 129.2 (C-2, 6), 127.6 (C-4), 56.1 (C-8), 36.4 (C-7)。以上数据和文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为苯丙氨酸。

化合物 **15**: 淡黄色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 9.63 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-9), 7.39 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-7), 7.12 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, H-5), 7.09 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.93 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 6.58 (1H, dd,  $J = 16.0, 8.0$  Hz, H-8), 3.95 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 193.8 (C-8), 153.5 (C-7), 149.2 (C-1), 147.0 (C-2), 126.9 (C-4), 126.5 (C-8), 124.4 (C-5), 115.2 (C-6), 109.7 (C-3), 56.1 (2-OCH<sub>3</sub>)。以上数据和文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为松柏醛。

## 参考文献

- [1] 万学锋, 陈菁瑛. 多花黄精组培快繁技术初探 [J]. 中国现代中药, 2013, 15(10): 850-852.
- [2] Ma K, Huang X F, Kong L Y. Steroidal saponins from *Polygonatum cyrtonema* [J]. *Chem Nat Compd*, 2013, 49(5): 888-891.
- [3] Gan L S, Chen J J, Shi M F, et al. A new homoisoflavanone from the rhizomes of *Polygonatum cyrtonema* [J]. *Nat Prod Comm*, 2013, 8(5): 597-598.
- [4] Zhou X L, Zhang Y P, Zhao H D, et al. Antioxidant homoisoflavanoids from *Polygonatum odoratum* [J]. *Food Chem*, 2015, 186(1): 83-86.
- [5] 李丽红, 任风芝, 陈书红, 等. 玉竹中新的双氢高异黄酮 [J]. 药学学报, 2009, 44(7): 764-767.
- [6] Nguyen A T, Fontaine J, Malonne H, et al. Homoisoflavanones from *Disporopsis aspera* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(19): 2159-2163.
- [7] Said A, Aboutabl E A, Melek F R, et al. Steroidal saponins and homoisoflavanone from the aerial parts of *Sansevieria cylindrica* Bojer ex Hook [J]. *Phytochem Lett*, 2015, 12: 113-118.
- [8] 白丽明, 高鸿悦, 马玉坤, 等. 鼠曲草化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2016, 47(4): 549-533.
- [9] 倪付勇, 陈重, 许琼明, 等. 高山红景天化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(7): 798-802.
- [10] 付琛, 陈程, 周光雄, 等. 阳春砂仁化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2410-2412.
- [11] 霍立娜, 王威, 刘洋, 等. 紫苏叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(1): 26-31.
- [12] 全永斌, 王文婧, 李国强, 等. 山橙枝叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(3): 398-400.
- [13] 李江玲, 赵云丽, 秦徐, 等. 古钩藤茎叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(12): 1677-1681.
- [14] Ma G X, Wu H F, Yuan J Q, et al. Phenylpropanoid constituents from the seeds of *Lithocarpus pachylepis* [J]. *Phytochem Lett*, 2013, 6: 152-155.
- [15] 卢张伟, 郑军, 汪豪, 等. 山牡荆年树干心材的化学成分 [J]. 药学与临床, 2009, 17(4): 287-289.
- [16] 王彦志, 曾光, 张萌, 等. 九节菖蒲化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(9): 1219-1222.
- [17] Sy L K, Brown G D. Coniferaldehyde derivatives from tissue culture of *Artemisia annua* and *Tanacetum parthenium* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(5): 781-785.