

## 百尾参化学成分分离与鉴定 (II)

陈林<sup>1</sup>, 王琦<sup>1</sup>, 吴蓓<sup>2\*</sup>, 李志峰<sup>3\*</sup>, 冯育林<sup>3</sup>, 钟国跃<sup>1</sup>, 杨世林<sup>3</sup>

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 通过大孔树脂、十八烷基硅烷键合硅胶(ODS)、Sephadex LH20、MCI-gel CHP20 树脂反复柱色谱及制备 HPLC 方法分离纯化并通过波谱分析鉴定百尾参的化学成分。结果 从百尾参中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为邻羟基苯甲醇 (1)、对羟基苯甲醛 (2)、对羟基苯乙酮 (3)、丁香醛 (4)、覆盆子酮 (5)、新甘草苷 (6)、2,3,5,4'-四羟基二苯乙烯-2-O-β-D-葡萄糖苷 (7)、反式-1-(4'-羟基苯基)-丁-1-烯-3-酮 (8)、异槲皮苷 (9)、3-羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮 (10)、icariol A<sub>2</sub> (11)、蜕皮激素 (12)、glansreginic acid (13)、橙皮苷 (14)、芒柄花苷 (15)、槲皮素 (16)、异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖苷 (17)、(E)-4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) but-3-en-2-one (18)、(-)-secoisolariciresinol (19)、木犀草素 (20)。结论 化合物 1、3~8、10~15、17~19 为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 百尾参; 邻羟基苯甲醇; 丁香醛; 覆盆子酮; 新甘草苷; 橙皮苷; 芒柄花苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)20-4803-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.20.015

## Isolation and identification of chemical constituents from *Disporum cantoniense* (II)

CHEN Lin<sup>1</sup>, WANG Qi<sup>1</sup>, WU Bei<sup>2</sup>, LI Zhi-feng<sup>3</sup>, FENG Yu-lin<sup>3</sup>, ZHONG Guo-yue<sup>1</sup>, YANG Shi-lin<sup>3</sup>

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

2. Nanchang Institute for Food and Drug Control, Nanchang 330029, China

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

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents from *Disporum cantoniense*. **Methods** Compounds were isolated and purified by macroporus resin, ods, Sephadex LH-20, MCI-gel CHP20 resin column chromatography and preparative HPLC. The structures were identified by spectral analysis. **Results** Twenty compounds were isolated and identified as 2-hydroxybenzyl alcohol (1), *p*-hydroxybenzaldehyde (2), 4-hydroxyacetophenone (3), 3,5-dimethoxy-4-hydroxy-benzaldehyde (4), 4-(4-hydroxyphenyl)-2-butanone (5), neoliquiritin (6), 2,3,5,4'-tetrahydroxy stilbene-2-O-β-D-glucoside (7), (E)-1-(4'-hydroxyphenyl)-but-1-en-3-one (8), isoquercitrin (9), 3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl)-1-propanone (10), icariol A<sub>2</sub> (11), ecdysterone (12), glansreginic acid (13), hesperidin (14), ononin (15), quercetin (16), isorhamnetin-3-O-β-D-glucoside (17), (E)-4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) but-3-en-2-one (18), (-)-secoisolariciresinol (19), and luteolin (20). **Conclusion** Compounds 1, 3—8, 10—15, and 17—19 are isolated from the genus of *Disporum* for the first time.

**Key words:** *Disporum cantoniense* (Lour.) Merr.; 2-hydroxybenzyl alcohol; 3,5-dimethoxy-4-hydroxy-benzaldehyde; 4-(4-hydroxyphenyl)-2-butanone; neoliquiritin; hesperidin; ononin

百尾参为百合科(Liliaceae)万寿竹属 *Disporum* Salisb. 植物万寿竹 *D. cantoniense* (Lour.) Merr. 或宝铎草 *D. sessile* (Thunb.) D. Don. 的干燥根及根

茎。其味甘、淡, 性平, 具有润肺止咳、健脾消积的功效, 可用于治疗虚损咳喘、痰中带血、肠风下血、食积胀满等症<sup>[1-2]</sup>。目前以百尾参为主药的上市

收稿日期: 2018-08-10

基金项目: 江西省杰出青年资助计划项目 (20162BCB23003, 20142BCB23022); 江西省创新驱动“5511”工程项目优势科技创新团队 (20165BCB19009); 江西省百千万人才工程资助 [赣人社字 (2016) 332 号]; 南昌市优势科技创新团队 [洪科字 (2016) 173 号]

作者简介: 陈林, 男, 硕士研究生, 从事中药活性成分研究。Tel: (0791)87119632 E-mail: chenlin19940115@outlook.com

\*通信作者 吴蓓, 女, 硕士, 副主任药师, 从事中药质量标准研究。Tel: (0791)88538270 E-mail: wubei8@163.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

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。百尾参主要成分为黄酮类、甾体类、脂肪酸类和含氮类化合物,且对百尾参的初次分离显示主要为极性较大、相对分子质量较小的化合物<sup>[3]</sup>,故本实验对百尾参 75%乙醇提取物的另外一个部位进行分离纯化,共得到 20 个化合物,分别鉴定为邻羟基苯甲醇(2-hydroxybenzyl alcohol, **1**)、对羟基苯甲醛(*p*-hydroxybenzaldehyde, **2**)、对羟基苯乙酮(4-hydroxyacetophenone, **3**)、丁香醛(3,5-dimethoxy-4-hydroxy-benzaldehyde, **4**)、覆盆子酮[4-(4-hydroxyphenyl)-2-butanone, **5**]、新甘草苷(neoliquiritin, **6**)、2,3,5,4'-四羟基二苯乙烯-2-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷(2,3,5,4'-tetrahydroxy stilbene-2-*O*- $\beta$ -*D*-glucoside, **7**)、反式-1-(4'-羟基苯基)-丁-1-烯-3-酮[(*E*)-1-(4'-hydroxyphenyl)-but-1-en-3-one, **8**]、异槲皮苷(isoquercitrin, **9**)、3-羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮[3-hydroxy-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl)-1-propanone, **10**]、icariol A<sub>2</sub>(**11**)、蜕皮激素(ecdysterone, **12**)、glansreginic acid(**13**)、橙皮苷(hesperidin, **14**)、芒柄花苷(ononin, **15**)、槲皮素(querctin, **16**)、异鼠李素-3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷(isorhamnetin-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucoside, **17**)、(*E*)-4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) but-3-en-2-one(**18**)、(-)-secoisolariciresinol(**19**)、木犀草素(luteolin, **20**)。化合物 **1**、**3**~**8**、**10**~**15**、**17**~**19** 为首次从该属植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

EL204 电子天平 [梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; 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); 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); 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); Sephadex LH20 凝胶(美国 GE Healthcare 公司); 除半制备液相和制备液相所用试剂为色谱纯外,其余均为分析纯。

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植物万寿竹 *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 提取分离

取百尾参药材 18 kg,粉碎后用 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,浓缩并干燥,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。

取 60%乙醇洗脱部位总浸膏 72 g,加甲醇少量多次溶解至 500 mL,滤过,滤液上样于中压 ODS 反相色谱,用甲醇-水(20%、30%、40%、50%、60%、80%、100%)梯度洗脱,共得到 6 个馏份 A~F。A 先经中压 ODS 反相色谱,甲醇-水(10%、20%、25%、30%、35%、40%、50%、70%、100%)梯度洗脱,再经制备型 HPLC 制备,得化合物 **1**(12.8 mg)、**2**(9.7 mg)、**3**(5.3 mg)、**4**(4.0 mg)、**5**(10.6 mg)、**6**(36.1 mg)、**7**(15.4 mg)、**8**(8.1 mg)、**9**(69.8 mg)、**10**(2.0 mg)、**11**(2.0 mg)。B 先经凝胶 Sephadex LH-20,纯甲醇等度洗脱,再经半制备型 HPLC 制备,得化合物 **12**(10.2 mg)、**13**(2.8 mg)、**14**(9.1 mg)、**15**(5.6 mg)、**16**(4.3 mg)、**17**(5.7 mg)、**18**(5.1 mg)、**19**(2.5 mg)。C 先经中压 MCI 柱色谱,甲醇-水(20%、40%、60%、80%、100%)梯度洗脱,再经凝胶 Sephadex LH-20,纯甲醇等度洗脱,最后经半制备型 HPLC 制备,得化合物 **20**(3.3 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末(水)。ESI-MS  $m/z$ : 126 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : 7.24 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-3), 7.19~7.16 (1H, m, H-5), 6.89~6.87 (1H, m, H-4), 6.84 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-6), 4.57 (2H, s, H-7); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : 153.8 (C-1), 129.6 (C-3), 129.5 (C-5), 126.4 (C-2), 120.5 (C-4), 115.2 (C-6), 59.6 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[4]</sup>,故鉴定化合物 **1** 为邻羟基苯甲醇。

化合物 **2**: 无色粉末(甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 122 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 9.79 (1H, s, H-7), 7.79 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3, 5), 6.93 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2, 6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 191.4 (C-7), 163.8 (C-4), 132.0 (C-2, 6), 128.9 (C-1), 115.5 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[5]</sup>,故鉴定化合物 **2** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **3**: 无色粉末(甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 134 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.87 (2H,

d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3, 5), 2.53 (3H, s, COCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 198.0 (C = O), 164.5 (C-4), 130.8 (C-2, 6), 127.8 (C-1), 115.4 (C-3, 5), 24.7 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为对羟基苯乙酮。

化合物 **4**: 黄色油状 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 181 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 9.64 (1H, s, CH=O), 7.22 (2H, s, H-2, 6), 3.91 (6H, s, 2×-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 190.3 (C=O), 149.0 (C-3, 5), 107.1 (C-2, 6), 55.3 (OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为丁香醛。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 134 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.01 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6'), 6.69 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3', 5'), 2.78~2.73 (4H, m, H-3, 4), 2.12 (3H, s, H-1); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 210.0 (C-2), 155.2 (C-4'), 131.8 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 114.8 (C-3', 5'), 44.9 (C-4), 28.6 (C-3), 28.6 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为覆盆子酮。

化合物 **6**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 416 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 8.14 (1H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-5), 7.44 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2', 6'), 7.38 (1H, s, H-6), 6.95 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-8), 5.61 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-1''), 5.51 (1H, m, H-2), 3.06 (1H, m, H-3), 2.86 (1H, m, H-1); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 190.0 (C = O), 169.6 (C-7), 164.3 (C-8a), 158.3 (C-4'), 133.2 (C-1'), 129.1 (C-5), 128.1 (C-2', 6'), 116.7 (C-3', 5'), 114.7 (C-4a), 112.7 (C-6), 103.8 (C-8), 101.7 (C-1''), 79.4 (C-2), 78.5 (C-3''), 78.1 (C-5''), 74.6 (C-2''), 71.0 (C-4''), 62.0 (C-6''), 44.3 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为新甘草苷。

化合物 **7**: 棕红色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 405 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 8.62 (1H, d,  $J = 16.4$  Hz, H-7), 7.83 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2', 6'), 7.34 (1H, d,  $J = 16.4$  Hz, H-8), 7.32 (1H, d,  $J = 2.8$  Hz, H-6), 7.14 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3', 5'), 7.02 (1H, d,  $J = 2.8$  Hz, H-4), 5.21 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1''), 4.50~4.20 (6H, m, H-2''~6''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 158.6 (C-4'), 156.5 (C-5), 152.2 (C-3), 138.0 (C-2), 133.3 (C-8), 129.6 (C-1'), 129.6 (C-1), 129.3 (C-6'), 128.8 (C-2'), 121.7 (C-7), 116.3 (C-5'), 116.0 (C-3'), 108.5 (C-6), 104.0 (C-1''), 102.5 (C-4),

78.6 (C-3''), 78.0 (C-5''), 75.4 (C-2''), 70.7 (C-4''), 62.0 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 2,3,5,4'-四羟基二苯乙烯-2-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 163 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 7.69 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz, H-1), 7.61 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6'), 7.16 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d,  $J = 16.3$  Hz, H-2), 2.29 (3H, s, 4-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 197.4 (C-3), 161.4 (C-4'), 143.5 (C-1), 130.7 (C-2', 6'), 126.0 (C-1'), 124.5 (C-2), 116.7 (C-3', 5'), 27.1 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为反式-1-(4'-羟基苯基)-丁-1-烯-3-酮。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 463 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 13.17 (1H, brs, 5-OH), 8.45 (1H, s, H-2'), 8.03 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6'), 7.25 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-5'), 6.68 (1H, s, H-8), 6.63 (1H, s, H-6), 6.20 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-1''), 4.40~4.03 (6H, m, H-2''~6''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 178.5 (C-4), 165.7 (C-7), 162.5 (C-5), 157.4 (C-9), 157.3 (C-2), 150.5 (C-3'), 146.5 (C-4'), 135.8 (C-3), 122.4 (C-1'), 122.1 (C-6'), 117.7 (C-5'), 116.0 (C-2'), 104.9 (C-10), 104.2 (C-1''), 99.6 (C-6), 94.3 (C-8), 78.8 (C-5''), 78.4 (C-3''), 75.9 (C-2''), 71.1 (C-4''), 62.4 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为异槲皮苷。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 225 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.35 (2H, s, H-2, 6), 3.97 (2H, t,  $J = 6.1$  Hz, H-9), 3.93 (6H, s, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.20 (2H, t,  $J = 6.1$  Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 198.2 (C-7), 147.6 (C-3, 5), 141.2 (C-4), 127.8 (C-1), 105.9 (C-2, 6), 57.5 (C-9), 55.5 (3, 5-OCH<sub>3</sub>), 40.3 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 3-羟基-1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙酮。

化合物 **11**: 无色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 435 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.76 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.98 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-7, 7'), 3.89 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.70 (4H, m, H-9, 9'), 2.34 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 147.9 (C-3, 3', 5, 5'), 134.8 (C-4, 4'), 132.8 (C-1, 1'), 103.4 (C-2, 2', 6, 6'), 83.2 (C-7, 7'), 60.3 (C-9, 9'),

55.4 (3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>), 53.8 (C-8, 8')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 icariol A<sub>2</sub>。

化合物 **12**: 无色针晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 479 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.83 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-7), 3.97 (1H, m, H-3), 3.84 (1H, m, H-2), 3.35 (1H, m, H-22), 3.17 (1H, m, H-9), 2.41 (1H, m, H-17), 2.41 (1H, m, H-5), 2.40~1.21 (16H, m, H-1, 4, 11, 12, 15, 16, 23, 24), 1.20 (9H, m, H-21, 26, 27), 0.98 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 205.0 (C-6), 166.6 (C-8), 120.7 (C-7), 83.8 (C-14), 77.0 (C-22), 76.5 (C-20), 69.9 (C-25), 67.3 (C-3), 67.1 (C-2), 50.4 (C-5), 49.1 (C-17), 41.0 (C-24), 37.9 (C-10), 36.0 (C-1), 33.7 (C-9), 31.5 (C-4), 31.1 (C-15), 30.4 (C-12), 28.3 (C-27), 27.5 (C-26), 25.9 (C-23), 23.0 (C-19), 20.1 (C-11, 16), 19.6 (C-21), 16.7 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为蜕皮激素。

化合物 **13**: 棕色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 241 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.15 (1H, d,  $J = 11.3$  Hz, H-3), 6.43 (1H, m, H-4), 6.07 (1H, m, H-5), 3.96 (1H, m, H-8), 2.40~2.36 (3H, m, H-6, 9), 2.06 (1H, m, H-6), 1.89 (3H, s, H-11), 1.66 (1H, m, H-7), 0.91 (3H, d,  $J = 11.3$  Hz, H-12); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 175.1 (C-10), 170.8 (C-1), 141.2 (C-5), 138.5 (C-3), 127.3 (C-4), 125.1 (C-2), 70.5 (C-8), 39.3 (C-9), 38.2 (C-7), 36.7 (C-6), 12.7 (C-12), 11.2 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为 glansreginic acid。

化合物 **14**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 609 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.92 (3H, m, H-2', 5', 6'), 6.15 (1H, d,  $J = 3.9$  Hz, H-6), 6.13 (1H, d,  $J = 3.9$  Hz, H-8), 5.50 (1H, dd,  $J = 12.3, 3.54$  Hz, H-8), 4.98 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-1''), 4.52 (1H, s, H-1'''), 3.78 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.33 (1H, m, H-3a), 2.77 (1H, dd,  $J = 17.0, 3.5$  Hz, H-3b); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 197.5 (C-4), 165.6 (C-9), 163.5 (C-7), 162.9 (C-5), 148.4 (C-4'), 146.9 (C-3'), 131.4 (C-1'), 118.4 (C-2'), 114.6 (C-6'), 112.5 (C-5'), 103.8 (C-10), 101.1 (C-1'''), 99.9 (C-1''), 96.8 (C-6), 96.0 (C-8), 78.8 (C-2), 76.7 (C-3'), 76.0 (C-5'), 73.5 (C-2'), 72.5 (C-4'''), 71.2 (C-5'''), 70.7 (C-2'''), 70.0 (C-3'''), 68.8 (C-4'), 66.5 (C-6'), 56.1 (3'-OCH<sub>3</sub>), 42.5 (C-3),

18.3 (C-6''')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为橙皮苷。

化合物 **15**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 429 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 8.29 (1H, s, H-2), 8.04 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 7.66 (2H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-2', 6'), 7.36 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 7.20 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.4$  Hz, H-6), 7.00 (2H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-3', 5'), 5.00 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-1''), 4.54~4.16 (6H, m, H-2''~6''), 3.60 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 175.3 (C-4), 162.2 (C-7), 159.8 (C-4'), 157.6 (C-8a), 152.8 (C-2), 130.5 (C-2', 6'), 127.6 (C-5), 124.8 (C-1'), 124.5 (C-3), 119.5 (C-4a), 115.8 (C-6), 114.0 (C-3', 5'), 104.0 (C-8), 101.6 (C-1''), 79.1 (C-3''), 78.3 (C-5''), 74.6 (C-2''), 71.0 (C-4''), 62.2 (C-6''), 55.0 (4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **15** 为芒柄花苷。

化合物 **16**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 303 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.68 (1H, s, H-2'), 7.53 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-6'), 6.89 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 176.3 (C-4), 164.3 (C-7), 161.2 (C-9), 156.6 (C-5), 148.1 (C-4'), 147.2 (C-2), 145.5 (C-3'), 136.2 (C-3), 122.4 (C-6'), 120.4 (C-1'), 116.0 (C-5'), 115.5 (C-2'), 103.5 (C-10), 98.6 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **16** 为槲皮素。

化合物 **17**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 479 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.95 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-2'), 7.50 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.2$  Hz, H-6'), 6.92 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.43 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 5.57 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-1''), 3.84 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 177.8 (C-4), 161.7 (C-5), 156.9 (C-9), 156.6 (C-2), 149.9 (C-3'), 147.3 (C-4'), 133.4 (C-3), 122.5 (C-6'), 121.5 (C-1'), 115.7 (C-5'), 113.9 (C-2'), 104.3 (C-10), 101.3 (C-1''), 99.3 (C-6), 94.2 (C-8), 77.9 (C-5''), 76.9 (C-3''), 74.8 (C-2''), 70.3 (C-4''), 61.0 (C-6''), 56.1 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **17** 为异鼠李素-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 **18**: 黄色油状物 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 193 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.52 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz, H-7), 7.30 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz,

H-2), 7.13 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.9$  Hz, H-6), 6.82 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 6.66 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz, H-8), 3.82 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 2.29 (3H, s, H-10); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 198.3 (C-9), 150.0 (C-3), 148.5 (C-4), 144.4 (C-7), 126.2 (C-1), 124.7 (C-8), 123.8 (C-6), 116.1 (C-2), 111.7 (C-5), 56.1 (3-OCH<sub>3</sub>), 27.6 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[21]</sup>, 故鉴定化合物 **18** 为 (*E*)-4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) but-3-en-2-one。

化合物 **19**: 无色油状物 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 363 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.64~6.62 (4H, m, H-2, 2', 5, 5'), 6.50 (2H, dd,  $J = 8.0, 1.9$  Hz, H-6'), 3.68 (6H, s, 3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.40 (4H, m, H-9, 9'), 2.50 (4H, m, H-7, 7'), 1.82 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 147.7 (C-3, 3'), 144.8 (C-4, 4'), 132.7 (C-1, 1'), 121.6 (C-6, 6'), 115.5 (C-5, 5'), 113.3 (C-2, 2'), 60.7 (C-9, 9'), 55.9 (3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 42.9 (C-8, 8'), 34.4 (C-7, 7')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[22]</sup>, 故鉴定化合物 **19** 为 (-)-secoisolariciresinol。

化合物 **20**: 黄色针晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 287 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.40 (2H, m, H-2', 6'), 6.85 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-5'), 6.61 (1H, s, H-3), 6.41 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.14 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 181.8 (C-4), 166.0 (C-2), 164.3 (C-7), 161.2 (C-5), 157.8 (C-9), 151.4 (C-4'), 146.6 (C-3'), 121.1 (C-1'), 119.4 (C-6'), 116.5 (C-5'), 113.5 (C-2'), 103.6 (C-10), 102.8 (C-3), 99.6 (C-6), 94.5 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[23]</sup>, 故鉴定化合物 **20** 为木犀草素。

#### 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] 赵慧玲, 吴蓓, 王琦, 等. 百尾参化学成分的分离与鉴定 [J]. 中草药, 2017, 48(3): 443-447.  
 [4] Huang L, Su T, Shan W, *et al.* Inhibition of cholinesterase activity and amyloid aggregation by berberine-phenyl-benzoheterocyclic and tacrine-phenyl-benzoheterocyclic hybrids [J]. *Bioorg Med Chem*, 2012, 20(9): 3038-3048.  
 [5] 张志国, 吕泰省, 姚庆强. 何首乌中的非蒽醌类化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(12): 1027-1029.  
 [6] Ding H Y, Lin H C, Teng C M, *et al.* Phytochemical and pharmacological studies on Chinese paeonia species [J]. *J*

*Chin Chem Soc*, 2000, 47(2): 381-388.  
 [7] Chang R, Wang C, Zeng Q, *et al.* Chemical constituents of the stems of *Celastrus rugosus* [J]. *Arch Pharm Res*, 2013, 36(11): 1291-1301.  
 [8] 吕静, 贾凌云, 袁久志, 等. 红松松针化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(1): 21-24.  
 [9] 李晓, 来国防, 王易芬, 等. 滇黄精的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2008, 39(6): 825-828.  
 [10] Lv L, Shao X, Wang L, *et al.* Stilbene glucoside from *Polygonum multiflorum* Thunb.: A novel natural inhibitor of advanced glycation end product formation by trapping of methylglyoxal [J]. *J Agr Food Chem*, 2010, 58(4): 2239-2245.  
 [11] 李晓锋, 胡晓茹, 戴忠, 等. 红花水提部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(10): 1616-1619.  
 [12] Kazuma K, Noda N, Suzuki M. Malonylated flavonol glycosides from the petals of *Clitoria ternatea* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(2): 229-237.  
 [13] 肖美添, 骆党委, 咎珂, 等. 白苞蒿的化学成分研究 (III) [J]. 中国药理学杂志, 2015, 50(3): 209-212.  
 [14] 李兴玉, 龙春林, 王跃虎, 等. 中华山蓼化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(5): 816-820.  
 [15] Harmatha J, Budesinský M, Vokác K. Photochemical transformation of 20-hydroxyecdysone: Production of monomeric and dimeric ecdysteroid analogues [J]. *Steroids*, 2002, 67(2): 127-135.  
 [16] Ito H, Okuda T, Fukuda T, *et al.* Two novel dicarboxylic acid derivatives and a new dimeric hydrolyzable tannin from walnuts [J]. *J Agr Food Chem*, 2007, 55(3): 672-679.  
 [17] Dong C X, Ke-Si W U, Shi S P, *et al.* Flavanoids from *Clematis hexapetala* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2006, 15(1): 15-20.  
 [18] 陈寒青, 金征宇. 红车轴草异黄酮的分离、纯化及结构鉴定 [J]. 中草药, 2006, 37(11): 1629-1631.  
 [19] 郭娜, 陈宣钦, 赵勤实. 岷江金丝桃中一个新的间苯三酚类化合物 [J]. 植物分类与资源学报, 2008, 30(4): 515-518.  
 [20] 张成刚, 卢叶, 王峥涛, 等. 阔刺兔唇花全草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(22): 3224-3229.  
 [21] Jirásek P, Amslinger S, Heilmann J. Synthesis of natural and non-natural curcuminoids and their neuroprotective activity against glutamate-induced oxidative stress in HT-22 cells [J]. *J Nat Prods*, 2014, 77(10): 2206-2217.  
 [22] Hong S S, Han X H, Hwang J S, *et al.* Lignans from the stem barks of *Kalopanax septemlobus* [J]. *Nat Prod Sci*, 2006, 12(4): 201-204.  
 [23] Li Y L, Li J, Wang N L, *et al.* Flavonoids and a new polyacetylene from *Bidens parviflora* Willd. [J]. *Molecules*, 2008, 13(8): 1931-1941.