

伊犁贝母的化学成分研究

金悦仙^{1,2}, 潘苇苈³, 魏鸿雁², 马国需², 石磊岭^{2*}, 张 晶^{1*}

1. 吉林农业大学中药材学院, 吉林 长春 130118

2. 新疆维吾尔自治区中药民族药研究所, 新疆 乌鲁木齐 830002

3. 新疆食品药品检验所, 新疆 乌鲁木齐 830004

摘要: 目的 研究伊犁贝母 *Fritillaria pallidiflora* 中的化学成分。方法 运用柱色谱方法进行分离纯化, 结合波谱技术与理化常数鉴定化合物结构。结果 从伊犁贝母 95%乙醇提取物中分离得到了 16 个化合物, 包括酚酸类、酯类、生物碱类等, 分别鉴定为 1,4-联苯基丁烷 (1)、顺式肉桂酸 (2)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (3)、香草乙酮 (4)、油酸甲酯 (5)、阿魏酸甲酯 (6)、1-*O*-阿魏酸甘油 (7)、反式异阿魏酸 (8)、丁香脂素 (9)、松脂醇 (10)、2,3-*O*-二阿魏酸甘油 (11)、1,3-*O*-二阿魏酸甘油 (12)、环 (L-脯-L-丙) 二肽 (13)、环 (L-亮-L-缬) 二肽 (14)、双 (二乙二醇) 邻苯二甲酸酯 (15)、环 (苯丙-缬) 二肽 (16)。结论 所有化合物均为首次从伊犁贝母中分离得到, 其中化合物 1、3~8、10~13、15、16 为该属植物中首次分离得到。

关键词: 伊犁贝母; 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛; 香草乙酮; 阿魏酸甲酯; 松脂醇

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2019)11-2534-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.11.005

Chemical constituents from plant of *Fritillaria pallidiflora*

JIN Yue-xian^{1,2}, PAN Wei-qin³, WEI Hong-yan², MA Guo-xu², SHI Lei-ling², ZHANG Jing¹

1. College of Chinese Medicine Material, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

2. Xinjiang Institute of Chinese and Ethnic Medicine, Urumqi 830002, China

3. Xinjiang Institute for Food and Drug Control, Urumchi 830004, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Fritillaria pallidiflora*. **Methods** The constituents were isolated from *F. pallidiflora* and purified by column chromatography, and the structures were identified by spectra analysis and chemical methods. **Results** Sixteen compounds were isolated from *F. pallidiflora*, including phenolic acids, esters, alkaloids, and the structures were identified as 1,4-diphenylbutane (1), *cis*-cinnamic acid (2), 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (3), acetovanillone (4), 9-octadecenoic acid methyl ester (5), methyl ferulate (6), 1-*O*-feruloylglycerol (7), *trans*-isoferulic acid (8), syringaresinol (9), pinosresinol (10), 2,3-*O*-diferuloylglycerol (11), 1,3-*O*-diferuloyl-glycerol (12), cyclo (L-Pro-L-Ala) (13), cyclo (L-Leu-L-Val) (14), bis (diethylene glycol)phthalate (15), and cyclo (Phe-Val) (16). **Conclusion** All compounds are isolated from *F. pallidiflora* for the first time, and compounds 1, 3—8, 10—13, 15, and 16 are isolated from the genus of *Fritillaria* for the first time.

Key words: *Fritillaria pallidiflora* Schrenk; 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde; acetovanillone; methyl ferulate; pinosresinol

伊犁贝母 *Fritillaria pallidiflora* Schrenk 为百合科 (Liliaceae) 贝母属 *Fritillaria* L. 植物, 主要分布于新疆伊犁河流域^[1-2]。其鳞茎入药, 味苦、甘, 性微凉, 归肺、心经, 在临床上用于治疗呼吸系统疾病的良药。伊犁贝母被收录在《中国药典》中

的“伊贝母”项下^[3], 是新疆维吾尔族传统维药之一^[4], 且产量较高, 和同类贝母相比较具有较高的生物碱含量^[5]。现代药理学表明, 伊犁贝母具有镇咳祛痰和抗炎抗菌等生理活性^[6]。为进一步了解伊犁贝母的物质基础, 本实验对伊犁贝母 95%乙醇提

收稿日期: 2018-11-24

基金项目: 乌鲁木齐市科学技术局计划项目 (G161320006)

作者简介: 金悦仙 (1994—), 女, 硕士研究生, 从事中药学研究。E-mail: jyx0107@126.com

*通信作者 石磊岭 (1977—), 男, 硕士, 副研究员, 研究方向为药学研究。E-mail: shileiling@sina.com

张 晶 (1971—), 女, 教授, 博士, 研究方向为天然产物化学。E-mail: zhjing0701@163.com

取物进行了系统的研究, 分离得到了16个化合物, 分别鉴定为1,4-联苯基丁烷(1,4-diphenylbutane, **1**)、顺式肉桂酸(*cis*-cinnamic acid, **2**)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛(4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, **3**)、香草乙酮(acetovanillone, **4**)、油酸甲酯(9-octadecenoic acid methyl ester, **5**)、阿魏酸甲酯(methyl ferulate, **6**)、1-*O*-阿魏酸甘油(1-*O*-feruloylglycerol, **7**)、反式异阿魏酸(*trans*-isoferulic acid, **8**)、丁香脂素(syringaresinol, **9**)、松脂醇(pinoresinol, **10**)、2,3-*O*-二阿魏酸甘油(2,3-*O*-diferuloylglycerol, **11**)、1,3-*O*-二阿魏酸甘油(1,3-*O*-diferuloyl-glycerol, **12**)、环(*L*-脯-*L*-丙)二肽[cyclo-(*L*-Pro-*L*-Ala), **13**]、环(*L*-亮-*L*-缬)二肽[cyclo-(*L*-Leu-*L*-Val), **14**]、双(二乙二醇)邻苯二甲酸酯[bis(diethylene glycol) phthalate, **15**]、环(苯丙-缬)二肽[cyclo-(Phe-Val), **16**]。所有化合物均为首次从伊犁贝母中分离得到, 其中化合物**1**、**3**~**8**、**10**~**13**、**15**、**16**为该属植物中首次分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 600 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); Thermo Fisher LTQ Orbitrap XL 液质联用仪(美国 Thermo Fisher 公司); 柱色谱硅胶和薄层色谱用硅胶 G、H、GF₂₅₄(青岛海洋化工有限公司); HW-40C 凝胶(Toyopearl 公司); MCI(日本三菱化学公司), 常规试剂均为分析纯。

伊犁贝母(栽培)采自新疆博尔塔拉蒙古自治州温泉县安格里格乡奇其尔根布呼村, 经新疆中药民族药研究所贾晓光研究员鉴定为伊犁贝母 *Fritillaria pallidiflora* Schrenk 的干燥鳞茎。

2 提取与分离

取伊犁贝母鳞茎部 10 kg, 阴干, 粉碎为粗粉, 用体积分数 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压回收溶剂, 浓缩后得到总浸膏 813 g。总浸膏用水分散后, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯各萃取 3 次, 萃取液减压浓缩至干, 最终得到石油醚部位浸膏 51.2 g、氯仿部位浸膏 40.1 g、醋酸乙酯部位浸膏 108.5 g。取氯仿部位浸膏(40.1 g)经硅胶柱(100~200 目)柱色谱, 石油醚-氯仿(40:1→0:1)、氯仿-甲醇(80:1→0:1)梯度洗脱得到 11 个流分 Fr. 1~11。

Fr. 3 (1.6 g) 经硅胶柱(200~300 目)柱色谱, 石油醚-氯仿(40:1→0:1)梯度洗脱得到 5 个流分 Fr. 3-1~3-5。Fr. 3-1 经 HPLC 半制备色谱

(YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μm, 60% 甲醇)得到化合物 **1** (1.2 mg)、**2** (2.2 mg)。Fr. 3-2 经 HPLC 半制备色谱(YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μm, 60% 甲醇)得到化合物 **3** (1.9 mg)、**4** (1.5 mg)、**5** (1.7 mg)。Fr. 3-4 经 HPLC 半制备色谱(YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μm, 60% 甲醇)得到化合物 **6** (1.5 mg)。

Fr. 5 (1.7 g) 经硅胶柱(100~200 目)色谱, 石油醚-氯仿(1:1.5→0:1)氯仿-甲醇(80:1→0:1)梯度洗脱得到 9 个流分 Fr. 5-1~5-9。Fr. 5-2 经 HPLC 半制备色谱(YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μm, 60% 甲醇)得到化合物 **7** (1.2 mg)。Fr. 5-3 经 HPLC 半制备色谱(YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μm, 60% 甲醇)得到化合物 **8** (1.8 mg)、**9** (2.2 mg)、**10** (1.9 mg)、**11** (2.3 mg)、**12** (2.5 mg)。Fr. 5-7 经 HPLC 半制备色谱(YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μm, 45% 甲醇)得到化合物 **13** (1.9 mg)、**14** (2.3 mg)、**15** (2.1 mg)、**16** (2.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色油状物, 根据 ¹³C-NMR、APT 谱确定分子式为 C₁₆H₁₈。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.22 (1H, m, H-2), 7.31 (1H, m, H-3), 7.20 (1H, m, H-4), 7.31 (1H, m, H-5), 7.22 (1H, m, H-6), 2.97 (2H, m, H-7), 1.25 (2H, s, H-8), 7.22 (1H, m, H-2'), 7.31 (1H, m, H-3'), 7.20 (1H, m, H-4'), 7.31 (1H, m, H-5'), 7.22 (1H, m, H-6'), 2.95 (2H, m, H-7'), 1.25 (2H, s, H-8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 140.4 (C-1), 128.5 (C-2), 128.7 (C-3), 126.5 (C-4), 128.7 (C-5), 128.5 (C-6), 35.9 (C-7), 30.89 (C-8), 140.49 (C-1'), 128.5 (C-2'), 128.7 (C-3'), 126.5 (C-4'), 128.7 (C-5'), 128.5 (C-6'), 35.9 (C-7'), 30.8 (C-8')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为 1,4-联苯基丁烷。

化合物 **2**: 淡黄色油状物, 根据 ¹³C-NMR、APT 谱确定分子式为 C₉H₈O₂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.57 (1H, m, H-2), 7.42 (1H, m, H-3), 7.41 (1H, m, H-4), 7.42 (1H, m, H-5), 7.57 (1H, m, H-6), 7.82 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7), 6.48 (1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 130.9 (C-1), 128.5 (C-2), 129.2 (C-3), 130.9 (C-4), 129.2 (C-5), 128.5 (C-6), 147.0 (C-7), 117.0 (C-8), 169.9 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为顺式肉桂酸。

化合物 **3**: 淡黄色油状物, 根据 ^{13}C -NMR、APT 谱确定分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.05 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2), 6.96 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.421 (1H, s, H-6), 9.83 (1H, s, 1-CHO), 3.49 (3H, s, 3-OCH₃), 3.97 (1H, s, 4-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 127.8 (C-1), 114.5 (C-2), 151.9 (C-3), 151.5 (C-4), 114.5 (C-5), 127.8 (C-6), 191.0 (1-CHO), 56.3 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛。

化合物 **4**: 淡黄色油状物, 根据 ^{13}C -NMR、APT 谱确定分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.53 (1H, m, H-2), 6.96 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.54 (1H, m, H-6), 3.96 (3H, s, 3-OCH₃), 3.49 (1H, s, 4-OH), 2.56 (3H, s, 7-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 130.4 (C-1), 109.8 (C-2), 151.3 (C-3), 150.1 (C-4), 113.9 (C-5), 124.2 (C-6), 199.8 (C-7), 56.3 (3-OCH₃), 26.4 (7-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为香草乙酮。

化合物 **5**: 淡黄色油状物, 根据 ^{13}C -NMR、APT 谱确定分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 2.27 (2H, m, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.29 (2H, m, H-4), 1.28 (2H, m, H-5), 1.30 (2H, m, H-6), 1.30 (2H, m, H-7), 2.05 (2H, m, H-8), 5.36 (1H, m, H-9), 5.34 (1H, m, H-10), 2.04 (2H, m, H-11), 1.29 (2H, m, H-12), 1.25 (2H, m, H-13), 1.25 (2H, m, H-14), 1.25 (2H, m, H-15), 1.29 (2H, m, H-16), 1.59 (2H, m, H-17), 0.89 (3H, m, H-18), 3.66 (3H, s, 1-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.6 (C-1), 34.6 (C-2), 25.1 (C-3), 29.3 (C-4), 29.6 (C-5), 2.66 (C-6), 32.16 (C-7), 34.3 (C-8), 130.4 (C-9), 130.2 (C-10), 34.3 (C-11), 31.7 (C-12), 29.4 (C-13), 29.3 (C-14), 29.8 (C-15), 30.4 (C-16), 22.9 (C-17), 14.3 (C-18), 51.6 (1-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为油酸甲酯。

化合物 **6**: 淡黄色油状物, 根据 ^{13}C -NMR、APT 谱确定分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.82 (1H, s, H-2), 6.79 (1H, s, H-5), 6.89 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 7.64 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 6.31 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-8), 3.80 (3H, s, 3-OCH₃), 5.83 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, 4-OH), 3.49 (3H, s, 9-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 127.1 (C-1), 112.9 (C-2), 148.1 (C-3), 146.9 (C-4), 115.3

(C-5), 123.2 (C-6), 144.3 (C-7), 116.4 (C-8), 167.3 (C-9), 56.1 (3-OCH₃), 56.1 (9-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为阿魏酸甲酯。

化合物 **7**: 淡黄色油状物, 根据 ^{13}C -NMR、APT 谱确定分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.49 (2H, d, $J = 4.8$ Hz, H-1), 3.86 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-2), 3.81 (2H, d, $J = 4.8$ Hz, H-3), 7.07 (1H, m, H-2'), 6.85 (1H, m, H-5'), 6.95 (1H, m, H-6'), 7.68 (1H, m, H-7'), 6.31 (1H, m, H-8'), 3.49 (3H, s, 3'-OCH₃), 5.22 (1H, m, 4'-OH), 2.35 (2H, s, 2, 3-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 65.6 (C-1), 72.6 (C-2), 62.4 (C-3), 126.9 (C-1'), 115.9 (C-2'), 148.4 (C-3'), 146.9 (C-4'), 114.8 (C-5'), 123.6 (C-6'), 146.3 (C-7'), 114.6 (C-8'), 56.1 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 1-*O*-阿魏酸甘油。

化合物 **8**: 淡黄色油状物, 根据 ^{13}C -NMR、APT 谱确定分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.31 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-1), 7.71 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-2), 6.93 (1H, m, H-4), 6.92 (1H, m, H-7), 7.06 (1H, m, H-8), 3.94 (1H, m, 5-OCH₃), 3.98 (1H, m, 6-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 114.9 (C-1), 147.1 (C-2), 126.8 (C-3), 111.1 (C-4), 148.5 (C-5), 147.1 (C-6), 114.9 (C-7), 121.0 (C-8), 171.8 (1-COOH), 56.1 (5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为反式异阿魏酸。

化合物 **9**: 淡黄色油状物, 根据 ^{13}C -NMR、APT 谱确定分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.62 (4H, s, H-1, 1'), 3.49 (2H, s, H-2, 2'), 4.73 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3, 3'), 6.58 (4H, s, H-5, 5', 9, 9'), 3.90 (12H, 6, 6', 8, 8'-OCH₃), 5.0 (2H, s, H-7, 7'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 77.9 (C-1, 1'), 54.5 (C-2, 2'), 96.3 (C-3, 3'), 134.4 (C-4, 4'), 102.8 (C-5, 5', 9, 9'), 147.3 (C-6, 6', 8, 8'), 132.2 (C-7, 7'), 56.5 (6, 6', 8, 8'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为丁香脂素。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇), 根据 ^{13}C -NMR、APT 谱确定分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.93 (4H, s, H-1, 1'), 2.51 (2H, s, H-2, 2'), 4.74 (2H, d, $J = 4.8$ Hz, H-3, 3'), 6.89 (2H, m, H-5, 5'), 6.83 (2H, m, H-6, 6'), 6.81 (2H, m, H-9, 9'), 4.92 (2H, s, 7, 7'-OH), 3.91 (6H, s, 8, 8'-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 71.8 (C-1, 1'), 54.3 (C-2, 2'),

86.1 (C-3, 3'), 133.1 (C-4, 4'), 128.6 (C-5, 5'), 119.2 (C-6, 6'), 145.4 (C-7, 7'), 146.9 (C-8, 8'), 114.4 (C-9, 9'), 56.1 (8, 8'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为松脂醇。

化合物 **11**: 淡黄色油状物, 根据 ¹³C-NMR、APT 谱确定分子式为 C₂₃H₂₄O₉。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 3.85 (2H, m, H-1), 4.49 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, H-2, 3), 6.30 (2H, m, H-5, 5'), 7.64 (2H, m, H-6, 6'), 6.93 (2H, m, H-8, 8'), 6.91 (2H, m, H-11, 11'), 6.91 (2H, m, H-12, 12'), 3.92 (6H, s, 9, 9'-OCH₃), 5.27 (2H, m, 10, 10'-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 62.4 (C-1), 72.6 (C-2), 61.8 (C-3), 167.4 (C-4), 114.8 (C-5), 146.3 (C-6), 126.8 (C-7), 109.5 (C-8), 167.0 (C-4'), 114.6 (C-5'), 146.2 (C-6'), 126.8 (C-7'), 109.4 (C-8'), 148.4 (C-9, 9'), 146.9 (C-10, 10'), 114.9 (C-11, 11'), 123.5 (C-12, 12'), 56.1 (9, 9'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为 2,3-*O*-二阿魏酸甘油。

化合物 **12**: 淡黄色油状物, 根据 ¹³C-NMR、APT 谱确定分子式为 C₂₃H₂₄O₉。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.32 (4H, m, H-1, 3), 4.39 (1H, m, H-2), 6.34 (2H, d, *J* = 16.2 Hz, H-5, 5'), 7.67 (2H, d, *J* = 16.2 Hz, H-6, 6'), 6.92 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-8, 8'), 7.02 (2H, m, H-11, 11'), 7.08 (2H, d, *J* = 1.2 Hz, H-12, 12'), 3.92 (6H, s, 9, 9'-OCH₃), 5.87 (2H, d, *J* = 13.2 Hz, 10, 10'-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 65.4 (C-1), 68.8 (C-2), 65.6 (C-3), 167.6 (C-4, 4'), 114.9 (C-5), 114.8 (C-5'), 146.1 (C-6), 145.6 (C-6'), 126.7 (C-7, 7'), 112.9 (C-8), 114.1 (C-8'), 48.4 (C-9, 9'), 146.9 (C-10, 10'), 115.9 (C-11, 11'), 123.5 (C-12, 12'), 56.1 (10, 10'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为 1,3-*O*-二阿魏酸甘油。

化合物 **13**: 淡黄色油状物, 根据 ¹³C-NMR、APT 谱确定分子式为 C₈H₁₂O₂N₂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 6.59 (1H, brs, 1-NH), 4.13 (1H, m, H-2), 2.35 (2H, m, H-3), 2.03 (2H, m, H-4), 3.56 (2H, m, H-5), 4.03 (1H, m, H-7), 1.47 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 166.5 (C-1), 60.4 (C-2), 28.3 (C-3), 22.9 (C-4), 45.6 (C-5), 170.7 (C-6), 50.9 (C-7), 16.1 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为环 (*L*-脯-*L*-丙) 二肽。

化合物 **14**: 淡黄色油状物, 根据 ¹³C-NMR、APT 谱确定分子式为 C₁₁H₂₀O₂N₂。¹H-NMR (600

MHz, CDCl₃) δ: 6.60 (1H, s, H-Leu), 6.50 (1H, s, H-Leu), 4.02 (1H, m, H-2), 4.01 (1H, m, H-2'), 1.64 (2H, m, H-3), 1.87 (1H, m, H-4), 1.05 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, 5-CH₃), 0.99 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, 6-CH₃), 0.95 (3H, d, *J* = 1.2 Hz, 5'-CH₃), 0.94 (3H, d, *J* = 1.8 Hz, 6'-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 169.1 (C-1), 167.5 (C-2), 53.2 (C-1'), 60.3 (C-2'), 43.9 (C-3), 21.2 (C-4), 23.5 (5-CH₃), 24.4 (6-CH₃), 19.0 (5'-OCH₃), 15.5 (6'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为环 (*L*-亮-*L*-缬) 二肽。

化合物 **15**: 淡黄色油状物, 根据 ¹³C-NMR、APT 谱确定分子式为 C₁₆H₂₂O₈。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.75 (2H, m, H-3, 3'), 7.56 (2H, m, H-4, 4'), 4.51 (4H, m, H-5, 5'), 3.81 (4H, m, H-6, 6'), 3.62 (4H, m, H-7, 7'), 3.74 (4H, m, H-8, 8'), 2.33 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 167.9 (C-1, 1'), 132.1 (C-2, 2'), 131.4 (C-3, 3'), 135.9 (C-4, 4'), 64.9 (C-5, 5'), 69.0 (C-6, 6'), 72.8 (C-7, 7'), 61.8 (C-8, 8')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为双 (二乙二醇) 邻苯二甲酸酯。

化合物 **16**: 白色粉末, 根据 ¹³C-NMR、APT 谱确定分子式为 C₁₄H₁₈O₂N₂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 8.00 (1H, s, H-Phe), 8.00 (1H, s, H-Val), 7.22 (2H, m, H-5', 9'), 4.20 (1H, m, H-2'), 3.52 (1H, m, H-2), 3.14 (1H, dd, *J* = 5.4, 13.2 Hz, H-3a'), 2.88 (1H, dd, *J* = 5.4, 13.2 Hz, H-3b'), 1.69 (1H, m, H-3), 0.65 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-4/5), 0.28 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-4/5); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 167.8 (C-1), 60.3 (C-2), 32.0 (C-3), 18.9 (4-CH₃), 16.1 (5-CH₃), 167.1 (C-1'), 56.2 (C-2'), 40.3 (C-3'), 135.4 (C-4'), 129.8 (C-5'), 129.8 (C-6'), 127.8 (C-7'), 129.8 (C-8'), 129.3 (C-9')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为环 (苯丙-缬) 二肽。

参考文献

- [1] 张亚山, 宫喜臣. 伊犁贝母的栽培技术 [J]. 特种经济动植物, 2002, 5(6): 26-27.
- [2] 陈梅花, 王慧春, 朱艳媚, 等. 贝母的药理研究 [J]. 安徽农学通报, 2007, 13(1): 103-105.
- [3] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [4] Songlin L, Li P, Lin G, *et al.* Simultaneous determination of seven major isosteroidal alkaloids in bulbs of *Fritillaria* by gas chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 873(2): 221-228.

- [5] 伊江兰, 麦迪尼亚提. 伊贝母总生物碱的研究概述 [J]. 新疆中医药, 2002, 20(4): 77-79.
- [6] 徐惠波, 杨晓波, 温富春, 等. 伊犁贝母和梭砂贝母生理活性的初步比较 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(7): 391-393.
- [7] Fleck M, Walter M. 1,4-Diphenylbutane [J]. *Acta Crystallogr*, 2005, 61(12): 4099-4100.
- [8] 尹田鹏, 陈阳, 舒燕, 等. 玉龙乌头的化学成分研究 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2018, 40(1): 148-153.
- [9] 岳文静, 罗素琴, 刘乐乐, 等. 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛木糖苷的合成 [J]. 内蒙古医科大学学报, 2009, 31(6): 632-634.
- [10] 段洁, 李巍, 胡旭佳, 等. 九子参化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 528-530.
- [11] Chibber V K, Chaudhary R B, Tyagi O S, *et al.* Anti wear and anti friction characteristics of tribochemical films of alkyl octa-decenoates and their derivatives [J]. *Lubrication Sci*, 2010, 18(1): 63-76.
- [12] 陈雯, 唐生安, 秦楠, 等. 牛尾菜抗氧化活性成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(6): 806-810.
- [13] Luo J, Li L, Kong L. Preparative separation of phenylpropenoid glycerides from the bulbs of *Lilium lancifolium* by high-speed counter-current chromatography and evaluation of their antioxidant activities [J]. *Food Chem*, 2012, 131(3): 1056-1062.
- [14] Yoshimura M, Ochi K, Sekiya H, *et al.* Identification of characteristic phenolic constituents in mousouchiku extract used as food additives [J]. *Chem Pharm Bull*, 2017, 65(9): 878-882.
- [15] 毛士龙, 桑圣民, 劳爱娜, 等. 山海螺的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(1): 1-3.
- [16] Milder I E, Arts I C, Van d P B, *et al.* Lignan contents of dutch plant foods: A database including lariciresinol, pinoresinol, secoisolariciresinol and matairesinol [J]. *Br J Nutr*, 2005, 93(3): 393-402.
- [17] Luo J, Li L, Kong L. Preparative separation of phenylpropenoid glycerides from the bulbs of *Lilium lancifolium* by high-speed counter-current chromatography and evaluation of their antioxidant activities [J]. *Food Chem*, 2012, 131(3): 1056-1062.
- [18] Sun S, Hu B, Song F, *et al.* Ionic liquids improve the selective synthesis of hydrophilic glyceryl ferulates by the enzymatic transesterification of ethyl ferulate with monostearin: Comparison with organic solvents [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2015, 117(8): 1171-1178.
- [19] 张晓晓, 黄龙江, 滕大为. 光活环二肽环 (*L*-脯-*L*-丙) 和环 (*L*-脯-*L*-缬) 的合成 [J]. 化学与生物工程, 2013, 30(3): 61-63.
- [20] 刘海滨, 高昊, 王乃利, 等. 红树林真菌草酸青霉 (092007) 的环二肽类成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(8): 474-478.
- [21] Jayakumar R, Radhakrishnan S, Nanjundan S. Studies on poly(urethane-urea)s based on zinc salt of mono [hydroxyethoxyethyl] phthalate [J]. *React Funct Polymers*, 2003, 57(1): 23-31.