

鲜竹沥正丁醇部位化学成分研究

赵青群^{1,2}, 付辉政^{2*}, 林凯鹏^{1,2}, 周志强², 王兰欣^{1,2}, 陈丽楠^{1,2}, 罗跃华^{2*}

1. 南昌大学药学院, 江西 南昌 330006

2. 江西省药品检验检测研究院, 国家药品监督管理局中成药质量评价重点实验室, 江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心, 江西 南昌 330029

摘要: **目的** 研究鲜竹沥正丁醇部位的化学成分。**方法** 运用正相和反相硅胶、凝胶以及制备液相色谱方法进行分离纯化, 并根据理化性质、波谱数据鉴定化合物的结构。**结果** 从鲜竹沥正丁醇部位分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 sachalide 1 (1)、(Z)-4-hydroxycinnamyl alcohol 4-O-β-D-glucopyranoside (2)、β-hydroxypropiovanillone-3-O-β-D-glucopyranoside (3)、dihydro-*p*-coumaryl alcohol γ-O-glucoside (4)、(+)-南烛木树脂酚-3α-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (5)、tortoside B (6)、丁香脂素-4-O-β-D-葡萄糖苷 (7)、5,5'-二甲氧基落叶松树脂醇-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (8)、2,4,6-三甲氧基苯酚-1-O-β-D-吡喃葡萄糖 (9)、苯甲醇-β-D-葡萄糖苷 (10)、(1'R)-1'-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙醇-4-O-β-D-葡萄糖苷 (11)、erythro-2,3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-butoxypropan-1-ol (12)、threo-2,3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-butoxypropan-1-ol (13)、丁香脂素 (14)、lirioresinol-A (15)、(*E*)-*p*-coumaryl alcohol γ-O-methyl ether (16)。**结论** 其中化合物 2~4、6、10~13、15、16 为首次从鲜竹沥中分离得到, 并通过二维核磁谱补充了化合物 4 的碳谱数据。

关键词: 鲜竹沥; dihydro-*p*-coumaryl alcohol γ-O-glucoside; (+)-南烛木树脂酚-3α-O-β-D-吡喃葡萄糖苷; 苯甲醇-β-D-葡萄糖苷
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2021)07-1891-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.07.005

n-Butanol-soluble chemical constituents from Xianzhuli

ZHAO Qing-qun^{1,2}, FU Hui-zheng², LIN Kai-peng^{1,2}, ZHOU Zhi-qiang², WANG Lan-xin^{1,2}, CHEN Li-nan^{1,2}, LUO Yue-hua²

1. School of Pharmacy, Nanchang University, Nanchang 330006, China

2. Jiangxi Institute for Drug Control, NMPA Key Laboratory of Quality Evaluation of Traditional Chinese Patent Medicine, Jiangxi Province Engineering Research Center of Drug and Medical Device Quality, Nanchang 330029, China

Abstract: **Objective** To study the *n*-butanol-soluble chemical constituents of Xianzhuli. **Methods** The chemical constituents were isolated by column chromatography on silica gel, ODS, Sephadex LH-20 and MPLC. Their chemical structures were elucidated on the basis of physical and chemical properties and spectral data. **Results** Sixteen compounds were isolated and identified as sachalide 1 (1), (Z)-4-hydroxycinnamyl alcohol 4-O-β-D-glucopyranoside (2), β-hydroxypropiovanillone-3-O-β-D-glucopyranoside (3), dihydro-*p*-coumaryl alcohol γ-O-glucoside (4), (+)-lyoniresinol-3α-O-β-D-glucopyranoside (5), tortoside B (6), syringaresinol 4-O-β-D-glucoside (7), 5,5'-dimethoxylariciresinol 4'-O-β-D-glucopyranoside (8), 2,4,6-trimethoxyphenol-1-O-β-D-glucopyranoside (9), benzylalcohol-β-D-glucopyranoside (10), (1'R)-1'-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) propan-1'-ol-4-O-β-D-glucopyranoside (11), erythro-2,3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-butoxypropan-1-ol (12), threo-2,3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-butoxypropan-1-ol (13), syringarenol (14), lirioresinol-A (15), and (*E*)-*p*-coumaryl alcohol γ-O-methyl ether (16). **Conclusion** Compounds 2~4, 6, 10~13, 15~16 are isolated from Xianzhuli for the first time. And the carbon spectrum data of compound 4 was supplemented.

Key words: Xianzhuli; dihydro-*p*-coumaryl alcohol γ-O-glucoside; (+)-lyoniresinol-3α-O-β-D-glucopyranoside; benzylalcohol-β-D-glucopyranoside

收稿日期: 2020-07-15

基金项目: 江西省重点研发计划一般项目 (20171BBG70103)

作者简介: 赵青群 (1993—), 女, 在读硕士, 主要从事中药活性成分研究。

*通信作者: 付辉政, 博士, 副研究员。Tel: (0791)86217386 E-mail: fhzhz620@sohu.com

罗跃华, 主任药师。Tel: (0791)88158689 E-mail: emailuo@sohu.com

鲜竹沥为禾本科植物毛竹 *Phyllostachys edulis* (Carr.) J. Houz. 及同属数种植物的鲜杆经加热后自然沥出的液体, 煮沸后, 加适量防腐剂制得。其具有清热化痰的功效, 主要用于肺热咳嗽痰多、小儿痰热惊风、气喘胸闷、中风舌强等症^[1-2]。目前已有大量关于鲜竹沥治疗咳嗽和慢性阻塞性肺疾病等疾病的研究报道^[3-4]。鲜竹沥中含有丰富的氨基酸类和酚酸类化合物^[5], 近年来还有报道称其含有大量苯丙素类和少量黄酮类化合物^[6-7]。现有研究对鲜竹沥化学成分报道较少, 为了更好地开发利用该药用资源, 在课题组前期研究基础上^[7-9], 本实验继续对鲜竹沥正丁醇部位进行化学成分研究。利用各种色谱技术从正丁醇部位分离出 16 个化合物, 分别鉴定为 sachaliside 1 (**1**)、(Z)-4-hydroxycinnamyl alcohol 4-O- β -D-glucopyranoside (**2**)、 β -hydroxypropiovanillone-3-O- β -D-glucopyranoside (**3**)、dihydro-p-coumaryl alcohol γ -O-glucoside (**4**)、(+)-南烛木树脂酚-3 α -O- β -D-吡喃葡萄糖苷 [(+)-lyonirensinol-3 α -O- β -D-glucopyranoside, **5**]、tortoside B (**6**)、丁香脂素-4-O- β -D-葡萄糖苷 (syringaresinol 4-O- β -D-glucoside, **7**)、5,5'-二甲氧基落叶松树脂醇-4'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (5,5'-dimethoxylariciresinol 4'-O- β -D-glucopyranoside, **8**)、2,4,6-三甲氧基苯酚-1-O- β -D-吡喃葡萄糖 (2,4,6-trimethoxyphenol-1-O- β -D-glucopyranoside, **9**)、苯甲醇- β -D-葡萄糖苷 (benzylalcohol- β -D-glucopyranoside, **10**)、(1'R)-1'-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙醇-4-O- β -D-葡萄糖苷 [(1'R)-1'-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl) propan-1'-ol-4-O- β -D-glucopyranoside, **11**]、erythro-2,3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-butoxypropan-1-ol (**12**)、threo-2,3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-butoxypropan-1-ol (**13**)、丁香脂素 (syringarenol, **14**)、lirioresinol-A (**15**)、(E)-p-coumaryl alcohol γ -O-methyl ether (**16**)。

1 仪器与材料

Varian UNITY INOVA 600 MHz 超导核磁共振仪 (美国 Varian 公司); Micromass ZabSpec 质谱仪 (美国 Micromass 公司); Büchi 中压液相制备色谱仪 (瑞士步琪公司); 岛津 20-AD 型制备高效液相色谱仪 (日本岛津公司); Agilent 1260 型高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司); UltiMate 3000 双三元高效液相色谱仪 (美国赛默飞公司); C₁₈ 反相填料为日本 YMC 产品; Sephadex LH-20 (瑞典 Amersham

Biosciences 公司); Sartorius BP211D 型电子天平 (德国赛托利斯集团); EYELA SB-1000 旋转蒸发器 (日本 EYELA 公司); 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 水为 Milli-Q 一级水; 色谱所用试剂为色谱级试剂, 其他所用试剂均为分析纯。

毛竹采自江西铜鼓, 经铜鼓县伟生实业有限公司吴子平高级实验师鉴定为禾本科刚竹属植物毛竹 *P. edulis* (Carr.) J. Houz. 的新鲜杆茎。标本 (III-008-004) 保存在江西省药品检验检测研究院中药标本室。

2 提取与分离

取新鲜的毛竹 (10 t), 经切断、干馏、减压浓缩等步骤得鲜竹沥浸膏 (96 kg)。取浸膏 (37.8 kg) 依次用醋酸乙酯和正丁醇萃取 3 次, 减压浓缩得醋酸乙酯部分 (310 g)、正丁醇部分 (857 g)。将正丁醇部分经 D101 大孔树脂柱分离, 得到 30%乙醇部分 (346 g) 和 60%乙醇部分 (55 g)。30%乙醇部分经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (7:1) 洗脱, 得 6 个组分 Fr. 1~6。对 Fr. 6 (132.4 g) 进行硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (15:1~2:1) 梯度洗脱, 得 12 个组分 Fr. 6-1~6-12。Fr. 6-9 (19 g) 经中压制备液相色谱, 以甲醇-水 (10:90~40:60) 梯度洗脱得 9 个组分, Fr. 6-9-1~6-9-9。Fr. 6-9-3 (1 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (12:1~2:1) 梯度洗脱, 得 4 个组分 Fr. 6-9-3-1~6-9-3-4。Fr. 6-9-3-1 (248 mg) 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-水 (20:80, 体积流量 10 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **1** (3 mg)、**2** (11 mg) 和 **4** (4 mg)。Fr. 6-9-3-2 (54 mg) 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-水 (17:83, 体积流量 10 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **3** (11 mg)。Fr. 6-9-2 (860 mg) 过凝胶柱色谱, 甲醇洗脱, 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-水 (18:82, 体积流量 10 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **5** (114 mg)。Fr. 6-9-5 (480 mg) 过凝胶柱色谱, 甲醇洗脱, 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-水 (25:75, 体积流量 10 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **6** (9 mg)。Fr. 6-10 (3.5 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (15:1~2:1) 梯度洗脱得 6 个组分, Fr. 6-10-1~6-10-6。Fr. 6-10-2 (180 mg) 过凝胶柱色谱, 甲醇洗脱, 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-水 (30:70, 体积流量 10 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **7** (21 mg)。Fr. 6-10-4 (895 mg) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (15:1~3:1) 梯度洗脱得 3 个组分,

Fr. 6-10-4-1~6-10-4-3。Fr. 6-10-4-1 (92 mg) 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-水 (25 : 75, 体积流量 10 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **8** (10 mg)。Fr. 6-10-4-2 (92 mg) 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-水 (15 : 85, 体积流量 10 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **9** (14 mg)。Fr. 6-10-4-3 (40 mg) 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-水 (25 : 75, 体积流量 7 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **11** (25 mg)。Fr. 6-10-3 (2 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (20 : 1~5 : 1) 梯度洗脱, 得 4 个组分 Fr. 6-10-3-1~6-10-3-4。Fr. 6-10-3-1 (164 mg) 过凝胶柱色谱, 甲醇洗脱, 经反相制备高效液相色谱, 以甲醇-水 (25 : 75, 体积流量 7 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **10** (6 mg)。

60%乙醇部分经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (40 : 1~5 : 1) 梯度洗脱, 得 6 个组分 Fr. 1~6。其中 Fr. 2 (1.3 g) 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (5 : 1)、醋酸乙酯梯度洗脱得到 4 个组分 Fr. 2-1~2-4。Fr. 2-3 (90 mg) 过凝胶柱色谱, 甲醇洗脱, 经反相制备高效液相色谱, 以乙腈-水 (30 : 70, 体积流量 10 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **12** (8 mg) 和 **13** (6 mg)。Fr. 2-4 (340 mg) 过凝胶柱色谱, 甲醇洗脱, 得到组分 Fr. 2-4-1~2-4-3。Fr. 2-4-3 (100 mg) 经反相制备高效液相色谱, 以乙腈-水 (22 : 78, 体积流量 15 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **14** (52 mg) 和 **15** (5 mg)。Fr. 2-1 (70 mg) 经反相制备高效液相色谱, 以乙腈-水 (22 : 78, 体积流量 10 mL/min) 为流动相, 得到化合物 **16** (2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 335 $[M+Na]^+$, 311 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.22 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 6.69 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.50 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 6.09 (1H, dt, $J = 15.9, 6.2$ Hz, H-8), 4.38 (1H, dd, $J = 12.5, 5.8$ Hz, H-9 β), 4.19 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.14 (1H, dd, $J = 12.5, 6.6$, H-9 α), 3.67 (1H, dd, $J = 11.8, 2.0$ Hz, H-6' α), 3.45 (1H, dd, $J = 11.8, 5.7$ Hz, H-6' β), 3.14 (1H, m, H-3'), 3.00~3.11 (2H, m, H-4', 5'), 2.97 (1H, m, H-2'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 126.7 (C-1), 127.7 (C-2, 6), 115.6 (C-3, 5), 158.2 (C-4), 132.0 (C-7), 122.1 (C-8), 68.9 (C-9), 102.0 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.9 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.7 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[10-11], 故鉴定

化合物 **1** 为 sachalide 1。

化合物 **2**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 335 $[M+Na]^+$, 311 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3, 5), 6.71 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2, 6), 6.47 (1H, dt, $J = 11.8, 1.8$ Hz, H-1'), 5.70 (1H, dt, $J = 11.8, 5.9$ Hz, H-2'), 4.63 (1H, dd, $J = 12.8, 5.9$, H-3' β), 4.43 (1H, dd, $J = 12.8, 6.8$, H-3' α), 4.31 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 3.81 (1H, dd, $J = 11.9, 2.3$ Hz, Glc-H-6 α), 3.64 (1H, dd, $J = 11.9, 5.6$ Hz, Glc-H-6 β), 3.36~3.30 (1H, m, Glc-H-3), 3.28 (1H, m, Glc-H-4), 3.22 (1H, m, Glc-H-5), 3.20~3.16 (1H, m, Glc-H-2); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 131.3 (C-1), 129.0 (C-2, 6), 116.3 (C-3, 5), 158.6 (C-4), 126.6 (C-1'), 132.6 (C-2'), 67.4 (C-3'), 103.7 (Glc-C-1), 75.1 (Glc-C-2), 77.9 (Glc-C-3), 71.5 (Glc-C-4), 78.1 (Glc-C-5), 62.6 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **2** 为 (Z)-4-hydroxycinnamyl alcohol 4-O- β -D-glucopyranoside。

化合物 **3**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 381 $[M+Na]^+$, 357 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.58 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'), 4.30 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 4.24 (1H, m, H-3), 3.97 (1H, m, H-3), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.82 (1H, dd, $J = 11.9, 1.7$ Hz, Glc-H-6 α), 3.64 (1H, $J = 11.9, 5.3$ Hz, Glc-H-6 β), 3.34 (2H, m, H-2), 3.21~3.30 (3H, m, Glc-H-3~5), 3.15 (1H, m, Glc-H-2); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 130.1 (C-1'), 115.9 (C-2'), 154.0 (C-3'), 149.2 (C-4'), 111.8 (C-5'), 124.9 (C-6'), 199.3 (C-1), 39.3 (C-2), 66.5 (C-3), 104.6 (Glc-C-1), 75.0 (Glc-C-2), 78.0 (Glc-C-3), 71.5 (Glc-C-4), 77.9 (Glc-C-5), 62.7 (Glc-C-6), 56.4 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **3** 为 β -hydroxypropiovanillone-3-O- β -D-glucopyranoside。

化合物 **4**: 白色粉末。HR-Q-TOF-MS m/z : 313.129 1 $[M-H]^-$ (计算值 313.128 7, C₁₅H₂₁O₇)。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.00 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.67 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 4.22 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.89 (1H, dt, $J = 9.6, 6.6$ Hz, H-9 α), 3.84 (1H, dd, $J = 11.9, 2.3$ Hz, H-6' α), 3.65 (1H, dd, $J = 11.9, 5.6$ Hz, H-6' β), 3.51 (1H, dt, $J = 9.6, 6.6$ Hz, H-9 β), 3.33 (1H, m, H-3'), 3.27 (1H, m, H-4'), 3.23 (1H, m, H-5'), 3.17 (1H, dd, $J = 9.1, 7.8$ Hz,

H-2'), 2.59 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7), 1.85 (2H, m, H-8)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 但未见该化合物碳谱数据文献报道, 通过二维谱对化合物碳谱数据进行了归属, 具体如下: ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 134.1 (C-1), 130.4 (C-2, 6), 116.0 (C-3, 5), 156.3 (C-4), 32.2 (C-7), 32.9 (C-8), 70.1 (C-9), 104.4 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.7 (C-6'), 故鉴定化合物 **4** 为 dihydro-*p*-coumaryl alcohol γ -*O*-glucoside。

化合物 **5**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 605 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 581 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.57 (1H, s, H-8), 6.42 (2H, s, H-2', 6'), 4.41 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-4), 4.27 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.88 (1H, dd, $J = 9.9, 5.5$ Hz, H-3 α), 3.84 (3H, s, 7-OCH₃), 3.83 (1H, dd, $J = 12.1, 2.1$ Hz, H-6'' α), 3.73 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.64 (1H, dd, $J = 12.1, 5.7$ Hz, H-6'' β), 3.64 (1H, dd, $J = 10.9, 4.5$ Hz, H-2 α), 3.54 (1H, dd, $J = 10.9, 6.6$ Hz, H-2 α), 3.44 (1H, dd, $J = 9.9, 4.0$ Hz, H-3 α), 3.37 (1H, m, H-3''), 3.33 (3H, s, 5-OCH₃), 3.25 (2H, m, H-4'', 5''), 3.23 (1H, m, H-2''), 2.71 (1H, dd, $J = 15.1, 4.6$ Hz, H-1 α), 2.61 (1H, dd, $J = 15.1, 11.6$ Hz, H-1 β), 2.06 (1H, m, H-3), 1.70 (1H, m, H-2); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 33.8 (C-1), 40.5 (C-2), 46.7 (C-3), 42.8 (C-4), 147.5 (C-5), 138.9 (C-6), 148.6 (C-7), 107.8 (C-8), 130.1 (C-9), 126.4 (C-10), 134.4 (C-1'), 106.8 (C-2', 6'), 148.9 (C-3', 5'), 139.3 (C-4'), 66.2 (C-2 α), 71.3 (C-3 α), 104.8 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.6 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.8 (C-6''), 60.1 (5-OCH₃), 56.5 (7-OCH₃), 56.8 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15-16], 故鉴定化合物 **5** 为 (+)-南烛木树脂酚-3 α -*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 605 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 581 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.53 (2H, s, H-2, 6), 6.51 (2H, s, H-2', 6'), 4.84 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 4.65 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, H-7), 3.91 (1H, dd, $J = 8.3, 6.5$ Hz, H-9' α), 3.73 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.73 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.67 (1H, dd, $J = 10.9, 7.2$ Hz, H-9 α), 3.61~3.55 (2H, m, H-9' β , 6'' α), 3.49 (1H, dd, $J = 10.9, 5.5$ Hz, H-9 β), 3.40 (H, $J = 11.0, 5.3$ Hz, H-6'' β), 3.17-3.21 (2H, m, H-2'', 3''), 3.13 (1H, m, H-4''), 3.03 (1H, m, H-5''), 2.86 (1H, dd, $J = 13.6, 4.7$ Hz, H-7' α), 2.67~2.60 (1H, m, H-8'), 2.46 (1H, dd, $J = 13.6, 10.9$ Hz, H-7' β), 2.26~2.18 (1H, m,

H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 133.9 (C-1), 103.3 (C-2, 6), 147.9 (C-3, 5), 136.8 (C-4), 82.0 (C-7), 52.5 (C-8), 58.8 (C-9), 132.7 (C-1'), 106.8 (C-2', 6'), 152.6 (C-3', 5'), 134.5 (C-4'), 32.9 (C-7'), 41.7 (C-8'), 72.0 (C-9'), 102.9 (C-1''), 74.3 (C-2''), 76.6 (C-3''), 70.0 (C-4''), 77.2 (C-5''), 61.0 (C-6''), 56.1 (3, 5-OCH₃), 56.4 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **6** 为 tortoside B。

化合物 **7**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 603 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 579 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.66 (2H, s, H-2', 6'), 6.60 (2H, s, H-2'', 6''), 4.88 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, Glc-H-1), 4.67 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-2), 4.61 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-6), 4.18 (2H, dd, $J = 6.5, 2.2$ Hz, H-4 α , 8 β), 3.79 (2H, dd, $J = 6.5, 2.2$ Hz, H-4 β , 8 α), 3.76 (6H, s, 3'', 5''-OCH₃), 3.75 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.59 (1H, d, $J = 11.6, 2.0$ Hz, Glc-H-6 α), 3.39 (1H, dd, $J = 11.6, 5.5$ Hz, Glc-H-6 β), 3.15-3.23 (3H, m, Glc-H-3~5), 3.12 (1H, m, Glc-H-2), 3.08 (1H, m, H-1), 3.04 (1H, m, H-5); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 53.7 (C-1), 85.1 (C-2), 71.3 (C-4), 53.6 (C-5), 85.4 (C-6), 71.2 (C-8), 137.2 (C-1'), 104.2 (C-2', 6'), 152.6 (C-3', 5'), 133.7 (C-4'), 131.4 (C-1''), 103.6 (C-2'', 6''), 147.9 (C-3'', 5''), 134.8 (C-4''), 102.7 (Glc-C-1), 74.2 (Glc-C-2), 76.4 (Glc-C-3), 69.9 (Glc-C-4), 77.2 (Glc-C-5), 60.9 (Glc-C-6), 56.4 (3', 5'-OCH₃), 56.0 (3'', 5''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **7** 为丁香脂素-4-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **8**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 605 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 581 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.59 (2H, s, H-2', 6'), 6.44 (2H, s, H-2, 6), 4.87 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1), 4.72 (1H, d, $J = 5.9$ Hz, H-7'), 3.90 (1H, dd, $J = 8.3, 6.6$ Hz, H-9), 3.74 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.72 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.69 (1H, dd, $J = 10.9, 7.2$ Hz, H-9'), 3.60 (2H, m, H-9, Glc-H-6 α), 3.51 (1H, m, H-9'), 3.40 (1H, dd, $J = 11.7, 5.8$ Hz, Glc-H-6 β), 3.19 (2H, m, Glc-H-2, 3), 3.12 (1H, m, Glc-H-4), 3.03 (1H, m, Glc-H-5), 2.82 (1H, dd, $J = 13.5, 4.7$ Hz, H-7), 2.60 (1H, m, H-8), 2.41 (1H, dd, $J = 13.5, 11.0$ Hz, H-7), 2.24 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 130.9 (C-1), 105.8 (C-2, 6), 147.9 (C-3, 5), 133.4 (C-4), 32.7 (C-7), 42.0 (C-8), 72.0 (C-9), 139.6 (C-1'), 103.8 (C-2', 6'), 152.5 (C-3',

5'), 133.5 (C-4'), 81.8 (C-7'), 52.4 (C-8'), 58.6 (C-9'), 102.7 (Glc-C-1), 74.0 (Glc-C-2), 76.3 (Glc-C-3), 69.8 (Glc-C-4), 77.2 (Glc-C-5), 60.9 (Glc-C-6), 55.9 (3, 5-OCH₃), 56.4 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **8** 为 5,5'-二甲氧基落叶松树脂醇 4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 369 [M+Na]⁺, 345 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.38 (2H, s, H-3, 5), 4.77 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 3.73 (6H, s, 2, 6-OCH₃), 3.72 (1H, dd, J = 11.6, 1.9 Hz, H-6' α), 3.58 (3H, s, 4-OCH₃), 3.41 (1H, dd, J = 11.6, 6.8 Hz, H-6' β), 3.33 (1H, m, H-3'), 3.25 (1H, m, H-4'), 3.20 (1H, m, H-5'), 3.11 (1H, m, H-2'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 132.4 (C-1), 153.1 (C-2, 6), 94.3 (C-3, 5), 154.0 (C-4), 101.0 (C-1'), 73.2 (C-2'), 77.3 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.8 (C-5'), 60.9 (C-6'), 55.7 (2, 6-OCH₃), 60.1 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **9** 为 2,4,6-三甲氧基苯酚-1-O-β-D-吡喃葡萄糖。

化合物 **10**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 293 [M+Na]⁺, 269 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.37~7.42 (2H, m, H-2, 6), 7.31~7.36 (2H, m, H-3, 5), 7.25~7.30 (1H, m, H-4), 4.83 (1H, d, J = 12.2 Hz, H-7), 4.58 (1H, d, J = 12.2 Hz, H-7), 4.22 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.69 (1H, dd, J = 11.8, 2.0 Hz, H-6' α), 3.46 (1H, dd, J = 11.8, 5.8 Hz, H-6' β), 3.00~3.18 (4H, m, H-2'~5'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 127.4 (C-1), 128.1 (C-2, 6), 127.6 (C-3, 5), 138.1 (C-4), 69.5 (C-7), 102.1 (C-1'), 73.5 (C-2'), 77.0 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.8 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **10** 为 苯甲醇-β-D-葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 397 [M+Na]⁺, 373 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.62 (2H, s, H-2, 6), 4.85 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1'), 4.38~4.32 (1H, m, H-1'), 3.74 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.61 (1H, m, H-6'), 3.21~3.15 (2H, m, H-3'', 4''), 3.14 (1H, m, H-5''), 3.03 (1H, m, H-2''), 1.61 (2H, m, H-2'), 0.85 (3H, t, J = 7.3 Hz, H-3'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 142.1 (C-1), 104.0 (C-2, 6), 152.3 (C-3, 5), 133.1 (C-4), 73.7 (C-1'), 32.0 (C-2'), 10.4 (C-3'), 102.8 (C-1''), 74.2 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.2 (C-5''), 60.9 (C-6''), 56.3 (3, 5-OCH₃)。以

上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **11** 为 (1*R*)-1'-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1-丙醇-4-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 399 [M+Na]⁺, 375 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.71 (2H, s, 4', 4''-OH), 6.70 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2''), 6.64 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5''), 6.45 (1H, dd, J = 8.0, 1.9 Hz, H-6''), 6.58 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.52 (1H, dd, J = 8.0, 1.9 Hz, H-6'), 6.49 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 4.50 (1H, d, J = 5.6 Hz, H-3), 3.67 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.62 (1H, dd, J = 10.3, 6.8 Hz, H-1 α), 3.58 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.43 (1H, dd, J = 10.3, 6.6 Hz, H-1 β), 3.18 (1H, dd, J = 9.3, 5.7 Hz, H-1''' α), 3.13 (1H, dd, J = 9.3, 6.0 Hz, H-1''' β), 2.71 (1H, m, H-2), 1.42 (2H, m, H-2'''), 1.28 (2H, m, H-3'''), 0.78 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-4'''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 62.6 (C-1), 54.8 (C-2), 80.8 (C-3), 131.3 (C-1'), 113.7 (C-2'), 146.6 (C-3'), 144.7 (C-4'), 114.5 (C-5'), 121.9 (C-6'), 132.4 (C-1''), 110.8 (C-2''), 147.0 (C-3''), 145.4 (C-4''), 114.7 (C-5''), 119.4 (C-6''), 67.5 (C-1'''), 31.5 (C-2'''), 18.9 (C-3'''), 13.7 (C-4'''), 55.5 (3'-OCH₃), 55.2 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[23-24], 故鉴定化合物 **12** 为 erythro-2,3-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-butoxypropan-1-ol。

化合物 **13**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 399 [M+Na]⁺, 375 [M-H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.65 (2H, s, 4', 4''-OH), 6.56 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.52 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 6.45 (1H, dd, J = 8.0, 1.9 Hz, H-6'), 6.53 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2''), 6.50 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5''), 6.37 (1H, dd, J = 8.1, 1.9 Hz, H-6''), 4.34 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-3), 3.82 (1H, dd, J = 10.5, 5.0 Hz, H-1 α), 3.72 (1H, dd, J = 10.5, 7.3 Hz, H-1 β), 3.62 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.59 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.18 (2H, m, H-1'''), 2.92~2.85 (1H, m, H-2), 1.44 (2H, m, H-2'''), 1.32 (2H, m, H-3'''), 0.84 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-4'''); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 62.5 (C-1), 54.0 (C-2), 82.8 (C-3), 131.6 (C-1'), 113.4 (C-2'), 146.6 (C-3'), 144.5 (C-4'), 114.5 (C-5'), 121.4 (C-6'), 131.7 (C-1''), 111.3 (C-2''), 146.9 (C-3''), 145.3 (C-4''), 114.6 (C-5''), 120.0 (C-6''), 67.5 (C-1'''), 31.5 (C-2'''), 19.0 (C-3'''), 13.8 (C-4'''), 55.5 (3'-OCH₃), 55.4 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **13** 为 threo-2,3-bis(4-

hydroxy-3- methoxyphenyl)-3-butoxypropan1-1-ol。

化合物 **14**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 441 $[M+Na]^+$, 417 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.28 (2H, s, 4, 4'-OH), 6.60 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.61 (2H, d, $J = 4.2$ Hz, H-7, 7'), 4.16 (2H, m, H-9 β , 9' β), 3.77 (2H, m, H-9 α , 9' α), 3.75 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃), 3.06 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 131.4 (C-1, 1'), 103.6 (C-2, 6, 2', 6'), 147.9 (C-3, 5, 3', 5'), 134.8 (C-4, 4'), 85.4 (C-7, 7'), 53.7 (C-8, 8'), 71.1 (C-9, 9'), 56.0 (3, 5, 3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **14** 为丁香脂素。

化合物 **15**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 441 $[M+Na]^+$, 417 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.27 (2H, s, 4, 4'-OH), 6.61 (2H, s, H-2, 6), 6.59 (2H, s, H-2', 6'), 4.76 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-7' β), 4.31 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-7 α), 4.09 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-9 β), 3.68~3.84 (3H, m, H-9' β , 9 α , 9' α), 3.75 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃), 3.09 (1H, m, H-8'), 2.83 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 134.8 (C-1), 103.5 (C-2, 6), 147.9 (C-3, 5), 134.2 (C-4), 87.1 (C-7), 54.0 (C-8), 70.2 (C-9), 128.8 (C-1'), 102.9 (C-2', 6'), 147.8 (C-3', 5'), 131.5 (C-4'), 81.5 (C-7'), 49.3 (C-8'), 68.9 (C-9'), 56.0 (3, 5, 3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **15** 为 liriorensinol-A。

化合物 **16**: 黄色粉末。ESI-MS m/z : 187 $[M+Na]^+$, 163 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.68 (1H, s, 4'-OH), 7.25 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.72 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.47 (1H, dt, $J = 16.0, 1.5$ Hz, H-1), 6.09 (1H, dt, $J = 16.0, 6.1$ Hz, H-2), 3.98 (2H, d, $J = 6.2$ Hz, H-3), 3.35 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 131.7 (C-1), 122.7 (C-2), 72.5 (C-3), 127.7 (C-1'), 127.4 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 157.3 (C-4'), 57.1 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **16** 为 (*E*)-*p*-coumaryl alcohol γ -*O*-methyl ether。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 1977: 635.
- [2] 卫生部药典委员会. 中华人民共和国卫生部药品标准中药材(第 1 册) [S]. 1992: 99.
- [3] 罗霄云, 申琳. 复方鲜竹沥液联合噻托溴铵粉雾剂治

疗慢性阻塞性肺疾病急性加重期的临床研究 [J]. 现代药物与临床, 2020, 35(5): 955-958.

- [4] 李霞丽, 王永丽, 张爱萍. 麻杏石甘汤配合鲜竹沥治疗小儿外感咳嗽临床观察 [J]. 光明中医, 2020, 35(1): 62-64.
- [5] 李平山, 周甫生, 李承先, 等. 鲜竹沥的化学成分研究 [J]. 中草药, 1984, 15(4): 3-4.
- [6] Wang D T, Xue Y Y, Zhang Y F, et al. Lignans and phenylpropanoids from the liquid juice of *Phyllostachys edulis* [J]. *Nat Prod Res*, 2019, doi: 10.1080/14786419.2019.1693568.
- [7] 姚金龙. 鲜竹沥化学成分及其镇咳活性研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
- [8] 姚金龙, 洪燕, 付辉政, 等. 鲜竹沥的化学成分及其对枸橼酸致豚鼠咳嗽的研究 [J]. 南昌大学学报: 医学版, 2019, 59(6): 9-13.
- [9] 姚金龙, 付辉政, 周志强, 等. 鲜竹沥乙酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 中药材, 2018, 41(10): 2354-2358.
- [10] Jeon S H, Chun W, Choi Y J, et al. Cytotoxic constituents from the bark of *Salix hulteni* [J]. *Arch Pharm Res*, 2008, 31(8): 978-982.
- [11] Mizuno M, Kato M, Hosoi N, et al. Phenolic compounds from *Salix sachalinensis* [J]. *Heterocycles*, 1990, 31(8): 1409.
- [12] Ishikawa T, Fujimatu E, Kitajima J. Water-soluble constituents of anise: New glucosides of anethole glycol and its related compounds [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2002, 50(11): 1460-1466.
- [13] 覃彬华, 袁桥玉, 原文珂, 等. 红毛七化学成分的研究 [J]. 中药材, 2017, 40(9): 2081-2083.
- [14] Manners G D, Penn D D, Jurd L, et al. Chemistry of toxic range plants. Water-soluble lignols of *Ponderosa* pine needles [J]. *J Agric Food Chem*, 1982, 30(2): 401-404.
- [15] 王蒙蒙, 李帅, 罗光明, 等. 翻白叶树根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(9): 1699-1703.
- [16] 陈芳, 郑新恒, 王瑞, 等. 枸杞根化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(5): 1007-1012.
- [17] Wang C Z, Jia Z J. Lignan, phenylpropanoid and iridoid glycosides from *Pedicularis torta* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 159-166.
- [18] 冯锋, 朱明晓, 谢宁. 毛冬青化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(10): 732-736.
- [19] Ida Y, Satoh Y, Ohtsuka M, et al. Phenolic constituents of *Phellodendron amurense* bark [J]. *Phytochemistry*, 1993, 35(1): 209-215.
- [20] 潘红玫, 陈斌, 李甫, 等. 透鞘石斛的化学成分(II) [J]. 应用与环境生物学报, 2013, 19(6): 952-955.
- [21] 刘莹, 李喜凤, 刘艾林, 等. 细皱香薷叶的化学成分研

- 究 [J]. 中草药, 2009, 40(9): 1356-1359.
- [22] 王芳菲, 李燕, 董海玲, 等. 铁皮石斛中一个新化合物 [J]. 中国药理学杂志, 2010, 45(12): 898-902.
- [23] 郭建艳, 麻露萍, 刘凡凡, 等. 水烛香蒲叶的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2019, 36(10): 874-877.
- [24] Rayanil K O, Nimnoun C, Tuntiwachwuttikul P. New phenolics from the wood of *Casearia grewiiifolia* [J]. *Phytochem Lett*, 2012, 5(1): 59-62.
- [25] 张航旗, 周威, 付艳辉, 等. 头序瓜馥木化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(2): 245-248.
- [26] 周玉枝, 陈欢, 乔莉, 等. 红花化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2007, 17(6): 380-382.
- [27] Ly T N, Shimoyamada M, Kato K, *et al.* Isolation and characterization of some antioxidative compounds from the rhizomes of smaller *Galanga* (*Alpinia officinarum* hance) [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(17): 4924-4929.

[责任编辑 王文倩]