

· 化学与分析 ·

湖北麦冬地下部分化学成分

梁冰倩, 胡正芳, 戚进*
(中国药科大学 中药学院, 南京 211198)

[摘要] 目的:研究百合科山麦冬属植物湖北麦冬 *Liriope spicata* var. *prolifera* 地下部分的化学成分,进一步丰富该植物的化学信息并为其开发和利用提供理论指导。方法:采用60%乙醇对湖北麦冬地下部分进行提取,综合利用大孔吸附树脂、正、反向硅胶,小孔树脂(MCI)及葡聚糖凝胶等柱色谱法对提取物进行分离和纯化,并根据化合物的理化性质及谱学数据鉴定其结构。结果:从湖北麦冬地下部分共分离并鉴定了12个化合物,其中包括4个黄酮类成分(化合物1~4),4个酚类及苯甲酸类衍生物(化合物5~8),2个酰胺类生物碱(化合物9,10)及2个其他类成分(化合物11,12)。分别鉴定为2',4,4'-三羟基查耳酮(1),木犀草素(2),槲皮苷(3),3,5-dihydroxy-7-methoxy-6-methyl-3-(4-hydroxybenzyl) chroman-4-one(4),2,6-二甲氧基-4-硝基苯酚(5),烯丙基焦儿茶酚(6),3,4-dihydroxyallylbenzene 4-O-[α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 6)]- β -D-glucopyranoside(7),丁香酸(8),E-阿魏酰酪胺(9),反式对羟基桂皮酸(10),(1S,4S,5R,6R,7S,10S)-1,4,6-trihydroxyeudesmane-6-O- β -D-glucopyranoside(11)和5-羟甲基糠醛(12)。结论:其中化合物1~3,5~8及化合物10~12均为首次从山麦冬属植物中分离得到,化合物4和9为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 湖北麦冬; 化学成分; 结构鉴定; 3,5-dihydroxy-7-methoxy-6-methyl-3-(4-hydroxybenzyl) chroman-4-one; E-阿魏酰酪胺

[中图分类号] R284.2;R289;R22 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2018)19-0037-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20181512

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20180516.0923.011.html>

[网络出版时间] 2018-05-16 13:29

Chemical Constituents of Underground Parts of *Liriope spicata* var. *prolifera*

LIANG Bing-qian, HU Zheng-fang, QI Jin*

(School of Traditional Chinese Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical constituents of the underground parts of *Liriope spicata* var. *prolifera*, further enrich its chemical information and provide theoretical guidance for its development and utilization. **Method:** The underground parts of *L. spicata* var. *prolifera* were extracted by 60% ethanol. The chemical constituents in 60% ethanol extract were then isolated and purified by macroporous adsorption resin, positive and reverse silica gel, MCI gel and sephadex gel. Their structures were determined by detailed analysis of their physico-chemical properties and spectral data. **Result:** Twelve compounds were isolated and identified from the underground parts of *L. spicata* var. *prolifera*, including 4 flavonoids (compounds 1-4), 4 phenols and benzoic acid derivatives (compounds 5-8), 2 amide alkaloids (compounds 9, 10) and 2 other kinds (compounds 11, 12). Their structures were identified as 2', 4, 4'-trihydroxychalcone (1), luteolin (2), quercitroside (3), 3, 5-dihydroxy-7-methoxy-6-methyl-3-(4-hydroxy benzyl) chroman-4-one (4), 2, 6-dimethoxy-4-nitrophenol (5), allylpyrocatechol (6), 3, 4-dihydroxyallylbenzene 4-O-[α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 6)]- β -D-glucopyranoside (7), syringic acid (8), E-feruloyltyramine (9), *trans-p*-hydroxy cinnamic acid (10),

[收稿日期] 20171211(019)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81473317)

[第一作者] 梁冰倩,在读硕士,从事中药药效物质基础研究,Tel:025-86185157,E-mail:qsmymdz@163.com

[通信作者] *戚进,教授,博士生导师,从事生药质量控制及药效物质基础研究,Tel:025-86185157,E-mail:yaoyuelingxing@163.com

(1S, 4S, 5R, 6R, 7S, 10S) -1, 4, 6-trihydroxyeudesmane-6-O- β -D-glucopyranoside (11), and 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (12), respectively. **Conclusion:** Compounds 1-3, 5-8 and 10-12 were isolated from this genus for the first time. Compounds 4 and 9 were isolated from this plant for the first time.

[Key words] *Liriope spicata* var. *prolifera*; chemical constituents; structure identification; 3, 5-dihydroxy-7-methoxy-6-methyl-3-(4-hydroxy benzyl) chroman-4-one; *E*-feruloyltyramine

湖北麦冬为 2015 年版《中国药典》(一部)中收录的中药材“山麦冬”项下的基原植物之一,主产于湖北襄樊,其干燥块根具有养阴生津、润肺清心的功效^[1]。现代药理学表明,湖北麦冬具有治疗心血管疾病,调节免疫及降血糖等药理活性^[2]。山麦冬在临床上与麦冬等同入药,其中湖北麦冬为目前国内市场主流品种之一。已有研究表明,山麦冬属植物须根和块根化学成分相似,且须根中皂苷类成分含量更高^[3],因此本文对湖北麦冬地下部分的化学成分进行研究。湖北麦冬主要含有甾体皂苷类,糖类和其他类化学成分,本课题组前期已对湖北麦冬的甾体皂苷类成分做了较为详尽的研究,共分离得到 2 个苯丙呋喃类化合物^[4]及 17 个甾体皂苷类化合物^[5],包括 2 个苷元,2 个单糖苷,7 个二糖苷,6 个三糖苷,苷元主要为鲁斯可皂苷元,还包括新鲁斯可皂苷元,偏诺皂苷元和雅莫皂苷元^[5]。为进一步完善该植物的化学信息,本文对该植物其他类型成分进行研究,共分离并鉴定了 12 个化合物,主要为黄酮类、酚类及苯甲酸类衍生物等,其中化合物 1~3, 5~8 及 10~12 均为首次从该属植物中分离得到,化合物 4 和 9 为首次从该植物中分离得到。

1 材料

¹H-NMR, ¹³C-NMR 谱采用 ACF-300,500 型核磁共振仪测定(德国 Bruker), CDCl₃, CD₃OD, DMSO-*d*₆, pyridine-*d*₅ 为溶剂, TMS 为内标;旋光使用 JASCO P-1020 型数字偏正仪测定(日本分光公司);红外使用 ftir (FTIR)-8400s 型红外光谱仪(KBr 压片,日本 Shimadzu 公司)测定;ESI-MS 采用 1100 LC-MSD-Trap-SL 型质谱仪(美国 Angilent)测定;HRESITOFMS 使用 6210 ESITOF 型质谱仪(美国 Angilent)测定。

柱色谱硅胶(100~200 和 200~300 目), GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂产品);D101 大孔树脂为天津农药厂产品;ODS-A(50 μ m)为 YMC 公司产品;LH-20 羟甲基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20)为 Pharmacia 公司产品;L-cysteine methyl ester hydrochloride, trimethylchlorosilane, hexamethyl-disilazane 和对照品 L-鼠李糖, D-岩藻糖, D-木糖均

购自美国 Sigma-Aldrich 公司(纯度均 $\geq 98\%$);所用试剂规格为分析纯和色谱纯。

植物样品 2006 年 4 月采集于湖北襄樊,经中国药科大学江苏省中药评价与转化重点实验室戚进教授鉴定为百合科植物湖北麦冬 *Liriope spicata* var. *prolifera* 的干燥地下部分。

2 提取分离

湖北麦冬地下部分 31 kg 粉碎后用 60% 乙醇加热回流提取 3 次,合并提取液,减压浓缩得浸膏。所得浸膏用蒸馏水稀释至合适浓度,依次用乙醚和乙酸乙酯萃取,萃取液分别减压浓缩,得乙醚部位浸膏 370 g,乙酸乙酯部位浸膏 276 g。剩余水层上样于 D101 型大孔树脂柱,用蒸馏水,30% 乙醇,70% 乙醇,95% 乙醇依次洗脱,洗脱液分别减压浓缩,得大孔树脂 30% 乙醇洗脱部位 431 g。

乙醚部位浸膏用硅胶(100~200 目)按比例 1:1 拌样后,经硅胶(200~300 目)柱色谱,石油醚-乙酸乙酯(50:1~1:2)梯度洗脱,经薄层检测合并为 6 个流分(Fr. 1~Fr. 6),其中 Fr. 3 经反相 ODS 柱色谱,用甲醇-水(40:60~100:0)梯度洗脱获得化合物 1(10 mg),化合物 4(15 mg)和化合物 5(8 mg);Fr. 4 经反相 ODS 柱色谱(甲醇-水 60:40~100:0)得到化合物 6(13 mg)及化合物 10(7 mg)。

乙酸乙酯部位浸膏用硅胶(100~200 目)按比例 1:1 拌样后,经硅胶(200~300 目)柱色谱,三氯甲烷-甲醇(100:0~1:1)梯度洗脱,经薄层检测合并为 7 个流分(Fr. 1~Fr. 7),其中 Fr. 2 经反相 ODS 柱色谱,依次用甲醇-水(20:80~100:0)梯度洗脱,得到化合物 2(16 mg),化合物 3(13 mg)和化合物 7(7 mg);Fr. 4 经反相 ODS 柱色谱(甲醇-水 30:40~100:0)得到化合物 8(10 mg)和化合物 9(15 mg);Fr. 5 经制备薄层色谱, Sephadex LH-20 等手段纯化得到化合物 12(15 mg)。

大孔树脂 30% 乙醇洗脱部位浸膏用硅胶(100~200 目)按比例 1:1 拌样后,经硅胶(200~300 目)柱色谱,三氯甲烷-甲醇(50:1~1:2)梯度洗脱,结合反相柱色谱、制备薄层色谱及 Sephadex LH-20 纯化等手段,得到化合物 11(13 mg)。见图 1。

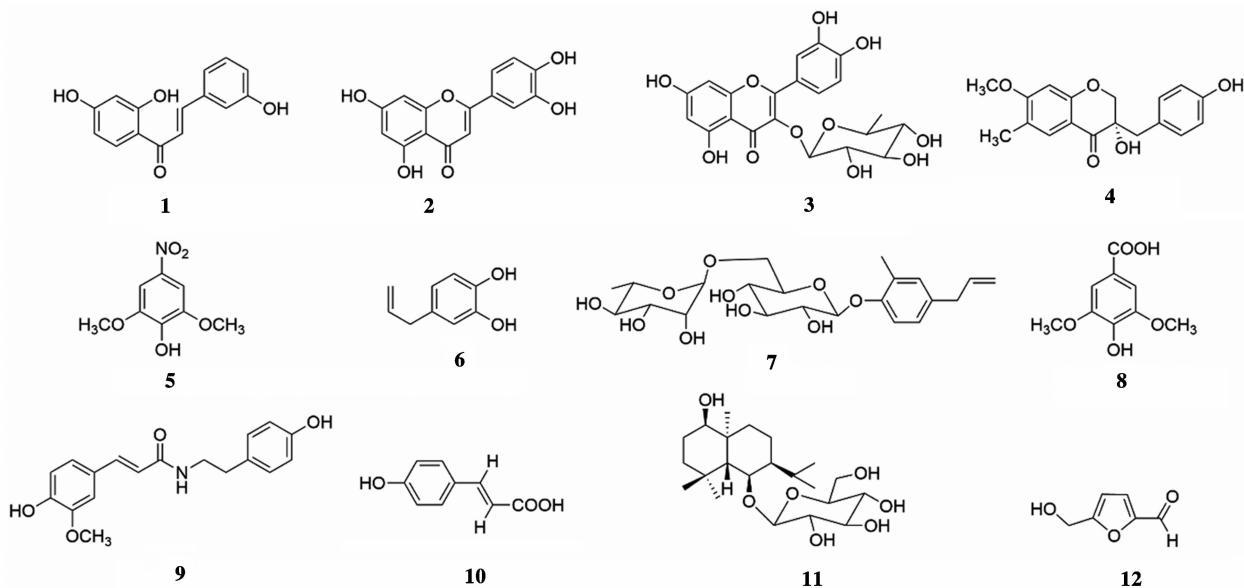


图 1 化合物 1~12 结构式

Fig.1 Structure of compound 1-12

3 结构鉴定

化合物 1 黄色针晶(甲醇),易溶于甲醇,与 FeCl_3 试剂反应阳性。ESI-MS m/z 255 $[\text{M} - \text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ_{H} : 13.60 (1H, s, 2'-OH), 8.16 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-6'), 7.75 (2H, s, H- α, β), 7.75 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 6.40 (1H, dd, $J = 2.3, 8.9$ Hz, H-5'), 6.27 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3'); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ_{C} : 125.9 (C-1), 131.3 (C-2), 116.0 (C-3), 160.4 (C-4), 116.0 (C-5), 131.3 (C-6), 117.7 (C- α), 144.3 (C- β), 113.2 (C-1'), 165.1 (C-2'), 102.7 (C-3'), 165.9 (C-4'), 108.2 (C-5'), 132.9 (C-6')。以上数据与文献[6]报道一致,鉴定化合物 1 为 2',4,4'-三羟基查耳酮(2',4,4'-trihydroxychalcone)。

化合物 2 黄色粉末,微溶于三氯甲烷、甲醇。ESI-MS m/z 285 $[\text{M} - \text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ_{H} : 6.65 (1H, s, H-3), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.39 (1H, m, H-2'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.42 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 12.96 (1H, s, 5-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ_{C} : 163.8 (C-2), 102.8 (C-3), 181.6 (C-4), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 164.1 (C-7), 93.8 (C-8), 157.2 (C-9), 103.6 (C-10), 121.4 (C-1'), 113.3 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.7 (C-4'), 116.0 (C-5'), 118.9 (C-6')。以上数据与文献[7]报道一致,鉴定化合物 2 为木犀草素(luteolin)。

化合物 3 黄色粉末,与 FeCl_3 试剂反应阳性,盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性,提示其可能为黄酮苷类化合物,盐酸水解反应检出鼠李糖。ESI-MS m/z 447 $[\text{M} - \text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ_{H} : 12.65 (1H, s, 5-OH), 7.30 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.25 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6), 5.25 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-1'), 0.82 (3H, s, CH_3 -6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ_{C} : 177.7 (C-4), 164.3 (C-7), 161.2 (C-5), 157.2 (C-9), 156.4 (C-2), 148.4 (C-4'), 145.1 (C-3'), 134.1 (C-3), 121.0 (C-1'), 120.7 (C-6'), 115.6 (C-5'), 115.4 (C-2'), 104.0 (C-10), 98.6 (C-6), 93.6 (C-8), 101.8 (C-1''), 71.3 (C-4''), 70.5 (C-3''), 70.3 (C-2''), 70.0 (C-5''), 17.4 (C-6'')。以上数据与文献[8]报道一致,鉴定化合物 3 为槲皮苷(quercitroside)。

化合物 4 无色针晶(乙醇),与 FeCl_3 试剂反应阳性。紫外光谱显示高异黄酮的特征吸收, $\text{UV } \lambda_{\text{max}}$ (MeOH): 296, 213 nm。ESI-MS m/z 329 $[\text{M} - \text{H}]^-$; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ_{H} : 3.99 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-2a), 3.96 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-2b), 6.21 (1H, s, H-8), 7.02 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.67 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 2.82 (2H, s, H-11), 3.85 (3H, OCH_3), 1.91 (CH_3), 12.05 (1H, s, 5-OH), 9.21 (1H, s, 4'-OH), 5.93 (1H, s, 3-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ_{C} : 71.7 * (C-2),

71.6 * (C-3), 199.1 (C-4), 159.7 (C-5), 104.4 (C-6), 165.3 (C-7), 91.0 (C-8), 160.8 (C-9), 100.4 (C-10), 38.5 (C-11), 125.0 (C-1'), 131.4 (C-2'), 114.7 (C-3'), 156.0 (C-4'), 114.7 (C-5'), 131.4 (C-6') (* 为可以互换)。以上数据与文献[9]报道一致, 鉴定化合物 **4** 为 3,5-dihydroxy-7-methoxy-6-methyl-3-(4-hydroxy benzyl) chroman-4-one。

化合物 **5** 黄色棱晶(甲醇), 易溶于甲醇, 与 FeCl₃ 试剂反应阳性。ESI-MS m/z 198 [M - H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ_{H} : 10.05 (1H, br s, OH), 7.56 (2H, s, H-3,5), 3.88 (6H, s, OCH₃ × 2); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ_{C} : 138.8 (C-1), 147.5 (C-2), 102.0 (C-3), 143.3 (C-4), 102.0 (C-5), 147.5 (C-6), 56.6 (OCH₃ × 2)。以上数据与文献[10]报道一致, 鉴定化合物 **5** 为 2,6-二甲氧基-4-硝基苯酚 (2,6-dimethoxy-4-nitrophenol)。

化合物 **6** 无色针状晶体(三氯甲烷), 易溶于三氯甲烷, 与 FeCl₃ 试剂反应阳性。ESI-MS m/z 149 [M - H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ_{H} : 8.69 (1H, s, 3-OH), 8.59 (1H, s, 4-OH), 6.64 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.56 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 6.42 (1H, dd, J = 8.0, 1.9 Hz, H-6), 5.88 (1H, m, H-8), 5.00 (2H, m, H-9), 3.17 (2H, d, J = 6.7 Hz, H-7)。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ_{C} : 130.7 (C-1), 115.7 (C-2), 145.3 (C-3), 143.7 (C-4), 116.1 (C-5), 119.2 (C-6), 39.1 (C-7), 138.6 (C-8), 115.3 (C-9)。以上数据与文献[11]报道一致, 鉴定化合物 **6** 为 烯丙基焦儿茶酚 (allylpyrocatechol)。

化合物 **7** 白色无定形粉末, 与 FeCl₃ 试剂反应阳性。ESI-MS m/z 457 [M - H]⁻; ¹H-NMR (MeOD, 500 MHz) δ_{H} : 6.68 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.07 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.62 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 3.26 (2H, d, J = 6.7 Hz, H-7), 5.92 (1H, m, H-8), 5.00 (2H, m, H-9), 4.66 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1'), 4.73 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-1''), 1.22 (1H, d, J = 6.2 Hz, H-6'')。 ¹³C-NMR (MeOD, 125 MHz) δ_{C} : 137.9 (C-1), 117.9 (C-2), 148.9 (C-3), 145.7 (C-4), 119.7 (C-5), 121.6 (C-6), 41.1 (C-7), 139.6 (C-8), 116.3 (C-9), 105.2 (C-1'), 75.5 (C-2'), 77.6 (C-3'), 72.1 (C-4'), 78.2 (C-5'), 68.5 (C-6'), 102.8 (C-1''), 72.7 (C-2''), 74.6 (C-3''), 72.9 (C-4''), 70.4 (C-5''), 18.4 (C-6'')。该化合物的 NMR 数据与化合物 **6** 接近, 两者具有共同的 ABX 苯环片段和烯丙基片段。不同的是, 该化合物的 NMR 谱中

显示出 2 个糖的信号, 提示该化合物是化合物 **6** 的双糖苷, 经与文献[12]对照, 确定该化合物为 3,4-dihydroxyallylbenzene-4-*O*-[α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 6)]- β -D-glucopyranoside。

化合物 **8** 无色针晶, 溶于甲醇, 乙酸乙酯, 不溶于三氯甲烷, 与 FeCl₃ 试剂反应阳性。ESI-MS m/z 197 [M - H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ_{H} : 12.58 (1H, br s, COOH), 9.20 (1H, br s, OH), 7.23 (2H, s, H-2,6), 3.77 (6H, s, OCH₃)。以上数据与文献[13]报道一致, 鉴定化合物 **8** 为 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸, 即丁香酸 (syringic acid)。

化合物 **9** 白色粉末, 易溶于甲醇等, TLC 检测在 254 nm 下有暗斑, 365 nm 下有蓝色荧光, 与 FeCl₃ 试剂反应阳性。ESI-MS m/z 312 [M - H]⁻; ¹H-NMR 谱中 δ_{H} : 3.80 (3H, s, OCH₃) 为甲氧基氢信号, 7.11 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.98 (1H, dd, J = 1.8, 8.1 Hz, H-6) 和 6.79 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5) 为一 ABX 系统苯环结构, 7.01 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2',6') 和 6.69 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3',5') 为一 AA'BB' 系统苯环结构, 7.32 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7) 和 6.44 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-8) 为一对反式烯氢信号。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) 谱中 δ_{C} : 165.61 (C-9) 为羰基碳信号, 139.12 (C-7) 和 119.30 (C-8) 为一对烯碳信号, 148.07 (C-3) 148.49 (C-4) 和 155.86 (C-4') 为苯环上连氧的 3 个碳, 以上数据与文献[14]报道一致, 鉴定化合物 **9** 为 *E*-阿魏酰酪胺 (*E*-feruloyltyramine)。

化合物 **10** 白色无定形粉末, 与 FeCl₃ 试剂反应阳性, 溴酚蓝反应阳性, 提示其为酚酸类化合物。ESI-MS m/z 163 [M - H]⁻; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ_{H} : 10.67 (1H, br s, COOH), 10.46 (1H, br s, OH), 7.51 (2H, d, J = 8.1 Hz, H-2,6), 7.49 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.79 (2H, d, J = 8.1 Hz, H-3,5), 6.28 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ_{C} : 125.4 (C-1), 130.1 (C-2), 115.9 (C-3), 159.7 (C-4), 115.9 (C-5), 130.1 (C-6), 144.2 (C-7), 115.5 (C-8), 168.0 (C=O)。以上数据与文献[13]报道一致, 鉴定化合物 **10** 为反式对羟基桂皮酸 (*trans-p*-hydroxy cinnamic acid)。

化合物 **11** 白色粉末, 易溶于甲醇。ESI-MS m/z 417 [M - H]⁻; ¹H-NMR (pyridine-*d*₅, 500 MHz) δ_{H} : 5.16 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 5.05 (1H, dd, J = 11.5, 4.6 Hz, H-6), 4.58 (1H, d, J = 10.3 Hz, H-6'), 4.36 (1H, dd, J = 10.3, 5.0 Hz, H-6'), 3.64

(1H, br s, H-1), 2.47 (1H, td, $J = 6.9$ Hz, H-11), 2.34 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-5), 2.20 (1H, m, H-7), 1.96 (1H, m, H-9 α), 1.90 (4H, m, H-2, 3), 1.76 (1H, dd, $J = 13.9, 3.0$ Hz, H-8 α), 1.62 (1H, m, H-8 β), 1.56 (1H, dd, $J = 12.6, 2.9$ Hz, H-9 β), 1.73 (3H, s, 15-CH₃), 1.23 (3H, s, 14-CH₃), 1.00 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, 12-CH₃), 1.00 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, 13-CH₃)。 ¹³C-NMR (pyridine-*d*₃, 125 MHz) δ_c : 100.3 (C-1'), 79.2 (C-1), 78.9 (C-3'), 78.5 (C-6), 78.5 (C-5'), 75.7 (C-2'), 72.3 (C-4), 72.1 (C-4'), 63.1 (C-6'), 51.2 (C-5), 42.3 (C-10), 41.7 (C-7), 40.9 (C-3), 36.4 (C-9), 29.2 (C-2), 25.8 (C-11), 24.4 (C-15), 23.5 (C-12), 23.2 (C-8), 22.8 (C-13), 14.4 (C-14)。以上数据与文献[15]报道一致, 鉴定化合物 **11** 为 (1*S*, 4*S*, 5*R*, 6*R*, 7*S*, 10*S*)-1, 4, 6-trihydroxyeudesmane-6-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 即 pumilaside A。

化合物 **12** 淡棕红色液体, TLC 检测在 254 nm 下呈暗斑, 10% H₂SO₄ 乙醇溶液加热至 105 °C 显黑色斑点。 ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ_H : 9.57 (1H, s, H-1), 7.24 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-3), 6.53 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-4), 4.72 (2H, s, H-6)。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ_c : 177.6 (C-1), 151.7 (C-2), 123.4 (C-3), 109.7 (C-4), 160.7 (C-5), 56.8 (C-6)。以上数据与文献[16]报道一致, 鉴定化合物 **12** 为 5-羟甲基糠醛 (5-hydroxymethyl-2-furaldehyde)。

4 讨论

湖北麦冬为 2015 年版《中国药典》山麦冬药材的基源植物之一, 临床上作为麦冬类药材替代使用^[17]。目前对于湖北麦冬化学成分研究主要集中在皂苷类, 对其他类型成分研究较少。本研究从湖北麦冬地下部共分离并鉴定 12 个化合物, 包括黄酮类、酚类及苯甲酸类衍生物和酰胺生物碱类等。其中化合物 **4** 和化合物 **9** 为首次从该植物中分离得到, 其余化合物均为首次从该属植物中分离得到。本研究进一步丰富了该植物的化学信息, 也为其更进一步的药理学研究及质量控制研究奠定了物质基础。

【参考文献】

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 26.
[2] 刘霞, 曹秀荣, 陈科力, 等. 湖北麦冬的研究进展[J].

医药导报, 2008, 27(10): 1231-1234.

[3] 吴晔, 余伯阳, 程志红, 等. HPLC-ELSD 法测定湖北麦冬中主要皂苷的含量[J]. 中草药, 2000, 31(3): 175-177.
[4] HU Z F, CHEN L L, QI J, et al. Two new benzofuran derivatives with anti-inflammatory activity from *Liriope spicata* var. *prolifera* [J]. Fitoterapia, 2011, 82(2): 190-192.
[5] QI J, HU Z F, ZHOU Y F, et al. Steroidal saponins and glycosides from the fibrous roots of *Ophiopogon japonicus* and *Liriope spicata* var. *prolifera* with anti-inflammatory activity [J]. Chem Pharmaceut Bull, 2015, 63(3): 187-194.
[6] 张琼, 刘雪婷, 梁敬钰, 等. 云实的化学成分[J]. 中国天然药物, 2008, 6(3): 168-171.
[7] 彭金咏, 范国荣, 吴玉田. 白花败酱草化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(2): 128-130.
[8] 李勇军, 骆宏丰, 王永林, 等. 头花蓼黄酮类化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2000, 35(5): 300-302.
[9] Watanabe Y, Sanada S, Ida Y, et al. Comparative studies on the constituents of *Ophiopogon* Tuber and its congeners. IV. Studies on the homoisoflavonoids of the subterranean part of *Ophiopogon ohwii* OKUYAMA and *O. jaburan* (KUNTH) LODD [J]. Chem Pharmaceut Bull, 1984, 33(12): 5358-5363.
[10] Tepe J J, Madalengoitia J S, Slunt K M, et al. Inhibition of DNA topoisomerase II by azaelliptitoxins functionalized in the variable substituent domain [J]. J Med Chem, 1996, 39(11): 2188-2196.
[11] 周志宏, 王锦亮, 杨崇仁. 国产血竭的化学成分研究[J]. 中草药, 2001, 32(6): 484-486.
[12] 周志宏, 王锦亮, 杨崇仁. 云南血竭中的三个配糖体[J]. 中草药, 1999, 30(11): 801-804.
[13] 郑俊霞, 王乃利, 陈海峰, 等. 翠云草中酚性成分的分离与鉴定[J]. 中国药物化学杂志, 2007, 17(5): 302-305.
[14] Pearce G, Marchand P A, Griswold J, et al. Accumulation of feruloyltyramine and *p*-coumaroyltyramine in tomato leaves in response to wounding [J]. Phytochemistry, 1998, 47(4): 659-664.
[15] 张扬, 许海燕, 谭俊杰, 等. 南蛇藤化学成分研究[J]. 中国医药工业杂志, 2010, 41(11): 823-826.
[16] 孟大利, 李铤, 熊印华, 等. 中药牛膝中化学成分的研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2002, 19(1): 27-30.
[17] 吴发明, 杨瑞山, 李敏, 等. 麦冬主流品种药材质量比较研究[J]. 中国药学杂志, 2017, 52(6): 447-451.

【责任编辑 顾雪竹】