

# 潞党参化学成分研究

郑涛<sup>1,2</sup>, 晏永明<sup>3</sup>, 徐福荣<sup>2</sup>, 程永现<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650201;

<sup>2</sup>云南中医学院, 昆明 650500; <sup>3</sup>深圳大学医学部药学院, 深圳 518060

**摘要:** 采用色谱法从潞党参中分离得到 22 个化合物, 利用波谱学方法鉴定了它们的结构, 分别命名为 7-ethoxy tangshenoside II (1)、tangshenoside II (2)、4-hydroxycinnamyl-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (3)、juniperoside (4)、2-phenylethyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (5)、syringoside (6)、ethylsyringin (7)、(+)-isolariciresinol (8)、lariciresinol (9)、7*R*, 8*S*-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (10)、vitrifol A (11)、sesquimarocanol B (12)、4-hydroxycinnamate (13)、protocatechuic acid methyl ester (14)、*trans*-ferulic acid (15)、*para*-hydroxy benzoic acid (16)、*cis*-ferulic acid (17)、胸腺嘧啶 (18)、尿嘧啶核苷 (19)、尿嘧啶 (20)、4-methoxybenzene-1, 2-diol (21) 和 5-hydroxymethyl-5*H*-furan-2-one (22)。其中化合物 1 为新化合物, 化合物 2~5、8~12 以及化合物 18、19 均为首次从潞党参中被分离得到。

**关键词:** 潞党参; 桔梗科; 化学成分; 苯丙素苷; 木脂素

中图分类号: Q93

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.10.002

## Compounds from *Codonopsis pilosula*

ZHENG Tao<sup>1,2</sup>, YAN Yong-ming<sup>3</sup>, XU Fu-rong<sup>2</sup>, CHENG Yong-xian<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China;

<sup>2</sup>Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650500, China;

<sup>3</sup>School of Pharmaceutical Sciences, Shenzhen University Health Science Center, Shenzhen 518060, China

**Abstract:** One new compound, 7-ethoxy tangshenoside II (1), along with 21 known compounds were isolated from *Codonopsis pilosula*. The known compounds were identified as tangshenoside II (2), 4-hydroxycinnamyl-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (3), juniperoside (4), 2-phenylethyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (5), syringoside (6), ethylsyringin (7), (+)-isolariciresinol (8), lariciresinol (9), 7*R*, 8*S*-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (10), vitrifol A (11), sesquimarocanol B (12), 4-hydroxycinnamate (13), protocatechuic acid methyl ester (14), *trans*-ferulic acid (15), *para*-hydroxy benzaldehyde (16), *cis*-ferulic acid (17), thymine (18), 1- $\beta$ -L-xylofuranosylpyrimidine-2,4 (1*H*, 3*H*)-dione (19), 2,4 (1*H*, 3*H*)-Pyrimidinone (20), 4-methoxybenzene-1, 2-diol (21), and 5-hydroxymethyl-5*H*-furan-2-one (22), respectively, by spectroscopic methods. With exception of new substance (1), compounds 2-5, 8-12, 18 and 19 were isolated from this species for the first time.

**Key words:** *Codonopsis pilosula*; Campanulaceae; chemical constituents; phenylpropanoid glycoside; lignans

潞党参为桔梗科 (Campanulaceae) 植物党参 [*Codonopsis pilosula* (Franch) Nannf] 的干燥根, 为多年生草质藤本。古代以山西上党地区出产的党参为上品, 故称上党党参。秦代称上党郡, 而隋代称潞州, 故又名潞党参。党参为我国常用的传统补益类中药, 也是一种药食同源类中药。中国药典记载其具有健脾益肺, 养血生津的作用, 用于脾肺气虚, 食

少倦怠, 咳嗽虚喘, 气血不足, 面色萎黄, 心悸气短, 津伤口渴, 内热消渴<sup>[1]</sup>。已有的研究表明潞党参中含有木脂素类、酚酸类、萜类、甾体类、苷类以及挥发性成分<sup>[2-6]</sup>。我们近些年发现云南尤其是昆明周边地区秋冬季节广泛食用且经年栽培 (约海拔 2700 m) 的臭参经权威鉴定实则为党参, 但其和北方产的党参在某些功效上具有显著的差异, 如食用臭参后会出现矢气频频, 而北方产党参却未见此功效或现象报道。功效差异必有物质基础, 我们曾经对臭参进行了化学成分研究, 为了比较臭参和北方产党参化学成分方面可能的差异, 我们遂对潞党参进行了

收稿日期: 2017-05-22 接受日期: 2017-06-16

基金项目: 云南省生物科技重大项目 (2014FC002)

\* 通信作者 Tel: 86-871-65223048; E-mail: yxcheng@mail.kib.ac.cn

化学成分的初步研究,从中共分离鉴定 22 个化合物,其中化合物 **1** 是一个新化合物,化合物 **2**~**5**、**8**~**12**、**18** 和 **19** 系首次从潞党参中分离得到。该研究进一步丰富了潞党参的化学研究,也为比较其与云南产的臭参成分差别奠定了基础。

## 1 仪器与材料

Shimadzu UV2401PC 紫外可见光分光光度仪;Jasco P-1020 型全自动数字旋光仪;API QSTAR Pulsari 质谱仪;Xevo TQ-S 超高压液相色谱三重四级杆串联质谱联用仪;Bruker Avance III 400 MHz、Bruker Avance 500 MHz、Bruker Avance 600 MHz 核磁共振仪(TMS 为内标, $\delta$  为 ppm, $J$  为 Hz);硅胶 GF<sub>254</sub> (青岛海洋化工厂);RP-18 (40~63  $\mu\text{m}$ , 日本 Daiso);MCI gel CHP 20P (75~150  $\mu\text{m}$ , 日本三菱公司产品);Sephadex LH-20 (25~100  $\mu\text{m}$ , Pharmacia 公司)。Agilent 1200 型 HPLC 和北京创新通恒 LC3000 型 HPLC, 色谱柱为 Agilent Zorbax SB-C<sub>18</sub> (250 mm  $\times$  9.4 mm, i. d. 5  $\mu\text{m}$ )

潞党参药材系 2015 年 12 月由山西振东制药股份有限公司潞党参种植基地提供,凭证标本(标本号:CHYX0598)保存在中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

## 2 提取与分离

潞党参 16 kg, 粉碎后用 80% 乙醇浸泡 1 h, 回流提取 3 次, 每次 1 h, 合并提取液并减压浓缩, 浸膏用水混悬后采用乙酸乙酯萃取 3 次, 回收溶剂后得乙酸乙酯部分 220.5 g。乙酸乙酯部分用 MCI gel CHP 20P 柱层析, 甲醇/水 (10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30、80:20、90:10、100:0) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同流份, 得 Fr. 1~Fr. 9 共 9 个馏分段。Fr. 3 (12 g) 经 Sephadex LH-20 柱层析分离, 甲醇洗脱, 合并得到 4 个部分, Fr. 3.1~Fr. 3.4。Fr. 3.3 (5 g) 经 RP-18 柱层析, 甲醇/水梯度洗脱 (1:19、2:18、3:17、4:16、5:15、1:0), 再经 Sephadex LH-20 (MeOH) 柱层析分离, 最后经半制备 (甲醇/水, 10:90) 纯化得化合物 **3** (2.4 mg)、**14** (3.6 mg)、**16** (4.6 mg)、**17** (10 mg)。Fr. 3.4 (120 mg) 经半制备 HPLC (甲醇/0.05% 甲酸水溶液, 5:95) 得化合物 **18** (8.1 mg)、**19** (12.0 mg)、**20** (2.3 mg)、**22** (7.2 mg)。Fr. 5 (10 g) 经 RP-18 柱层析分离, 甲醇/水梯

度洗脱 (1:9、2:8、3:7、4:6、1:0), 合并得到 4 个组分 (Fr. 5.1~Fr. 5.4)。Fr. 5.3 (3.0 mg) 经 Sephadex LH-20 (MeOH) 柱层析分离, 再经半制备 (乙腈/0.05% 甲酸水溶液, 17:83) 纯化得化合物 **13** (5.8 mg)、**15** (4.3 mg)、**21** (5.2 mg)。Fr. 5.4 (2.2 g) 经 Sephadex LH-20 (MeOH) 柱层析分离后经硅胶柱层析分离, 氯仿/甲醇梯度洗脱 (10:1、6:1、3:1、0:1), 最后经半制备 (乙腈-水, 13:87) 纯化得化合物 **1** (4.2 mg)、**2** (3.1 mg)、**4** (3.3 mg)、**5** (5.2 mg)、**6** (4.6 mg)、**7** (3.4 mg)。Fr. 6 (12 g) 经 RP-18 柱层析分离, 甲醇/水梯度洗脱 (3:7、4:6、5:5、6:4、1:0) 合并得到 6 个部分 (Fr. 6.1~Fr. 6.6)。Fr. 6.4 (2 g) 经 Sephadex LH-20 (MeOH) 柱层析分离, 再经制备以及半制备 HPLC (乙腈-水, 22:78) 纯化得化合物 **8** (4.8 mg)、**9** (8.8 mg)、**10** (3.5 mg)、**11** (3.8 mg)、**12** (6.2 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1** 无色针晶; UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) 269 (4.10), 208 (4.15) nm.  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  -25.9 ( $c$  0.12, MeOH)。从 <sup>13</sup>C NMR、DEPT 谱及高分辨质谱 [ $m/z$ : 399.1645 [M-H]<sup>-</sup> (calcd for C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>9</sub>, 399.1661)] 确定化合物 **1** 的分子式为 C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub> (不饱和度为 6)。<sup>1</sup>H NMR 数据 (表 1) 显示 2 个芳香区质子 ( $\delta_{\text{H}}$  6.66, 2H, s, H-2, H-6), 提示存在一个 1,3,4,5-四取代的苯环。3 个烯氢的裂分特征 ( $\delta_{\text{H}}$  5.90, ddd,  $J$  = 17.1, 10.3, 6.6 Hz, H-8;  $\delta_{\text{H}}$  5.27, dd,  $J$  = 17.1, 1.4 Hz, Ha-9;  $\delta_{\text{H}}$  5.13, dd,  $J$  = 10.3, 1.4 Hz, Hb-9), 表明结构中含有一个末端双键。<sup>13</sup>C NMR 和 DEPT 谱 (表 1) 给出一组吡喃葡萄糖信号, 除此之外还有 13 个碳信号, 分别为 4 个芳香区季碳, 3 个甲基 (其中 2 个为连氧甲基), 2 个亚甲基 (其中 1 个为连氧次甲基, 1 个为端基烯碳), 4 个次甲基 (其中 2 个为芳香区次甲基, 1 个为连氧次甲基)。化合物 **1** 的这些 NMR 信号与 tangshenoside II<sup>[7]</sup> 较为相似, 其区别仅在于化合物 **1** 的 C-7 连有一个乙氧基, 这可从 OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/C-7 的 HMBC 相关 (图 1) 加以证实。众所周知, 虽然 C-7 具有手性, 但由于其处于可自由旋转的侧链上, 因此其绝对构型的测定具有挑战, 我们也未对此进一步工作。还有值得一提的是, 由于潞党参提取过程中采用了乙醇作为溶媒, 因此, 虽然没有进一步采用 LC-MS 方法检验化合物 **1** 是否存在于潞党参中, 但基本上化合物 **1** 应该是一个新

的人工产物。最后,虽然化合物 **1** 的糖上含有多个羟基,但其均未发生变化,表明尽管化合物 **1** 可能是一个新的人工产物,但苯位的羟基较为活泼,易被醚化。

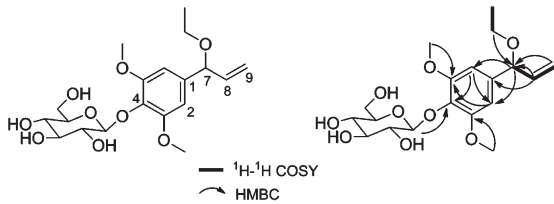


图1 化合物 **1** 的关键 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 和 HMBC 相关  
Fig.1 Key  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY and HMBC correlations for **1**

表1 化合物 **1** 的核磁共振数据(氘代甲醇)

Table 1  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz) and  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz) data of **1** ( $\delta$  in ppm, methanol- $d_4$ )

Position	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
1		140.3 s
2,6	6.66 (s)	105.3 d
3,5		154.3 s
4		135.5 s
7	4.72 (d, 6.6)	84.1 d
8	5.90 (ddd, 17.1, 10.3, 6.6)	139.6, d
9	Ha: 5.27 (dd, 17.1, 1.4) Hb: 5.13 (dd, 10.3, 1.4)	116.3, t
7-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.47 (m)	65.0, t
7-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.20 (t, 7.2)	15.5, q
1'	4.85 (d, 6.8)	105.3, d
2'	3.46 (m)	75.7, d
3'	3.40 (overlap)	77.8, d
4'	3.40 (overlap)	71.3, d
5'	3.19 (ddd, 7.6, 5.2, 2.3)	78.3, d
6'	Ha: 3.77 (dd, 12.0, 2.4) Hb: 3.65 (dd, 12.0, 5.2)	62.5, t

化合物 **2** 白色固体;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 6.71 (2H, s, H-2, H-6), 5.99 (1H, ddd,  $J = 16.7, 10.3, 6.1$  Hz, H-8), 5.31 (1H, dt,  $J = 16.7, 1.5$  Hz, Ha-9), 5.13 (1H, dt,  $J = 10.3, 1.5$  Hz, Hb-9), 5.07 (1H, d,  $J = 6.1$  Hz, H-7), 3.84 (6H, s, 3-OMe, 5-OMe), 3.20 - 3.50 (4H, m, H-2', H-3', H-4', H-5'), 3.77 (1H, dd,  $J = 12.0, 5.2$  Hz, Ha-6'), 3.66 (1H, dd,  $J = 12.0, 2.5$  Hz, Hb-6');  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 154.2 (C-3, C-5), 135.2 (C-

4), 142.0 (C-8), 141.5 (C-1), 114.9 (C-9), 105.4 (C-2, C-6), 105.3 (C-1'), 78.3 (C-3'), 77.8 (C-5'), 76.0 (C-7), 75.7 (C-2'), 71.1 (C-4'), 62.6 (C-6'), 56.9 (4-OMe, 6-OMe)。以上数据和文献<sup>[7]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **2** 为 tangshenoside II。

化合物 **3** 白色固体;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 7.25 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2, H-6), 6.72 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3, H-5), 6.58 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7), 6.17 (1H, m, H-8), 4.49 (1H, ddd,  $J = 12.4, 5.9, 1.5$  Hz, Ha-9), 4.36 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 4.28 (1H, ddd,  $J = 12.4, 6.9, 1.5$  Hz, Hb-9), 3.20 - 3.36 (4H, m, H-2', H-3', H-4', H-5'), 3.88 (1H, d,  $J = 11.9, 1.8$  Hz, Ha-6'), 3.68 (1H, m, Hb-6');  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 158.5 (C-4), 134.2 (C-7), 129.8 (C-1), 128.8 (C-2, C-6), 123.4 (C-8), 116.3 (C-3, C-5), 71.1 (C-9), 103.0 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据和文献<sup>[8]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **3** 为 4-hydroxycinnamyl- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside。

化合物 **4** 白色固体;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 6.75 (2H, s, H-2, H-6), 6.64 (1H, m, H-7), 6.30 (1H, ddd,  $J = 15.9, 7.4, 5.5$  Hz, H-8), 4.50 (1H, ddd,  $J = 12.6, 5.5, 1.2$  Hz, Ha-9), 4.30 (1H, ddd,  $J = 12.6, 7.4, 1.2$  Hz, Hb-9), 4.38 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 3.85 (9H, s, 3-OMe, 4-OMe, 5-OMe), 3.24 - 3.40 (4H, m, H-2', H-3', H-4', H-5'), 3.88 (1H, m, Ha-6'), 3.78 (1H, m, Hb-6');  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 154.4 (C-3, C-5), 136.0 (C-1), 134.9 (C-4), 133.6 (C-7), 126.6 (C-8), 103.5 (C-2, C-6), 74.0 (C-9), 105.3 (C-1'), 78.4 (C-3'), 77.8 (C-5'), 75.7 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.6 (C-6'), 57.0 (C-3, C-4, C-5)。以上数据和文献<sup>[9]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **4** 为 juniperoside。

化合物 **5** 黄色胶状物,  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 7.20 ~ 7.26 (4H, overlap, H-2, H-3, H-5, H-6), 7.17 (1H, m, H-4), 3.23 (2H, t,  $J = 8.6$  Hz, H-7), 4.09 (2H, m, H-8), 4.29 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 2.92 (1H, m, H-2'), 3.39 (1H, m, H-3'), 3.40 (1H, m, H-4'), 3.17 (1H, m, H-5'), 3.68 (1H, m, Ha-6'), 3.85 (1H, m, Hb-6');  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 140.1 (C-1), 130.0 (C-3, C-5), 129.3 (C-2, C-6), 127.2 (C-4), 105.4 (C-

1'), 76.8 (C-3'), 73.8 (C-2'), 71.7 (C-8), 70.9 (C-4'), 70.1 (C-5'), 62.6 (C-6'), 37.2 (C-7)。以上数据和文献<sup>[10]</sup>对照基本一致,故确定化合物**5**为 2-phenylethyl- $\beta$ -D-glucopyranoside。

**化合物 6** 白色固体; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$ : 6.75 (2H, s, H-2, H-6), 6.55 (1H, dt, *J* = 15.8, 1.6 Hz, H-7), 6.33 (1H, dt, *J* = 15.8, 5.6 Hz, H-8), 4.80 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1'), 4.22 (2H, dd, *J* = 5.6, 1.6 Hz, H-9), 3.86 (6H, s, 3-OMe, 5-OMe), 3.78 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.4 Hz, Ha-6'), 3.66 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.2 Hz, Hb-6'), 3.21 ~ 3.47 (4H, m, H-2', H-3', H-4', H-5'); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$ : 154.4 (C-3, C-5), 136.4 (C-1), 135.7 (C-4), 131.8 (C-7), 130.5 (C-8), 105.4 (C-2, C-6), 64.1 (C-9), 102.8 (C-1'), 78.3 (C-5'), 77.8 (C-3'), 76.0 (C-2'), 71.1 (C-4'), 62.6 (C-6'), 57.0 (3-OMe, 5-OMe)。以上数据和文献<sup>[11]</sup>对照基本一致,故确定化合物**6**为 syringoside。

**化合物 7** 白色固体; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 6.73 (2H, s, H-2, H-6), 6.46 (1H, br d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 6.30 (1H, dt, *J* = 15.9, 5.7 Hz, H-8), 4.25 (2H, d, *J* = 5.7 Hz, H-9), 3.74 (6H, s, 3-OMe, 5-OMe), 3.47 (2H, q, *J* = 7.0 Hz, 9-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.11 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, 9-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 152.7 (C-3, C-5), 134. (C-1), 132.1 (C-4), 130.9 (C-7), 126.3 (C-8), 104.6 (C-2, C-6), 64.1 (C-9), 102.4 (C-1'), 74.1 (C-2'), 76.5 (C-3'), 70.2 (C-4'), 77.2 (C-5'), 60.8 (C-6'), 69.9 (9-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.1 (9-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). 56.3 (3-OMe, 5-OMe)。以上数据和文献<sup>[12]</sup>对照基本一致,故确定化合物**7**为 ethylsyringin。

**化合物 8** 黄色胶状物; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$ : 6.72 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.65 (2H, m, H-2, H-2'), 6.64 (1H, s, H-6), 6.59 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.8 Hz, H-6'), 6.16 (1H, s, H-5'), 3.79 (3H, s, 3'-OMe), 3.77 (1H, d, *J* = 10.7 Hz, H-7), 3.75 (3H, s, 3-OMe), 3.67 (2H, m, H-9'), 3.65 (1H, dd, *J* = 11.0, 6.5 Hz, Ha-9), 3.37 (1H, dd, *J* = 11.0, 3.9 Hz, Hb-9), 2.76 (2H, d, *J* = 7.7 Hz, H-7'), 1.97 (1H, m, H-8'), 1.72 (1H, m, H-8); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$ : 149.0 (C-3), 147.2 (C-3'), 145.9 (C-4), 145.2 (C-4'), 138.7 (C-1), 134.1 (C-6'), 129.0 (C-1'), 123.2 (C-6), 117.3

(C-5'), 116.0 (C-5), 113.8 (C-2), 112.4 (C-2'), 65.9 (C-9'), 62.2 (C-9), 56.4 (3-OMe), 56.3 (3'-OMe), 48.2 (d, C-7), 48.0 (C-8), 39.9 (C-8'), 33.6 (C-7')。以上数据和文献<sup>[13]</sup>对照基本一致,故确定化合物**8**为 (+)-isolariciresinol。

**化合物 9** 黄色胶状物; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$ : 6.91 (1H, br s, H-2), 6.80 (1H, br d, *J* = 8.0 Hz, H-6), 6.77 (1H, br s, H-2'), 6.79 (1H, br d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.66 (1H, br d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.65 (1H, br d, *J* = 8.0 Hz, H-6'), 4.74 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, H-7), 3.98 (1H, dd, *J* = 8.4, 6.4 Hz, Hb-9'), 3.83 (6H, s, 3'-OMe, 3-OMe), 3.86 (1H, overlap, Hb-9), 3.72 (1H, dd, *J* = 8.4, 5.8 Hz, Ha-9'), 3.62 (1H, dd, *J* = 8.0, 6.0 Hz, Ha-9), 2.93 (1H, dd, *J* = 17.0, 6.0 Hz, Ha-7'), 2.73 (1H, m, H-8'), 2.49 (1H, dd, *J* = 17.0, 11.0 Hz, Hb-7'), 2.40 (1H, m, H-8); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$ : 149.0 (C-3'), 147.1 (C-4), 147.0 (C-3), 145.8 (C-4'), 144.0 (C-1'), 135.7 (C-1), 133.5 (C-6), 121.2 (C-6'), 118.0 (C-5'), 114.4 (C-5), 111.2 (C-2), 109.1 (C-2'), 82.8 (C-8), 72.9 (C-9'), 61.1 (C-9), 56.4 (3, 3'-OMe, 3'-OMe), 52.6 (C-8'), 42.5 (C-7), 33.3 (C-7')。以上数据和文献<sup>[14]</sup>对照基本一致,故确定化合物**9**为 lariciresinol。

**化合物 10** 浅黄色油状; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Pyridine-*d*<sub>5</sub>)  $\delta$ : 7.35 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2'), 7.27 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.9 Hz, H-6'), 7.21 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5'), 7.08 (1H, br s, H-2), 6.94 (1H, br s, H-6), 6.09 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, H-7'), 3.40 (1H, m, H-8'), 4.23 (1H, dd, *J* = 10.7, 6.8 Hz, Ha-9'), 4.29 (1H, dd, *J* = 10.7, 5.4 Hz, Hb-9'), 3.93 (2H, t, *J* = 6.2 Hz, H-9), 3.64 (3H, s, 3-OMe), 3.84 (3H, s, 3'-OMe), 2.89 (2H, m, H-7), 2.10 (2H, m, H-8); <sup>13</sup>C NMR (600 MHz, Pyridine-*d*<sub>5</sub>)  $\delta$ : 149.2 (C-4'), 147.6 (C-3', C-4), 145.3 (C-3), 137.0 (C-5), 134.9 (C-1'), 130.0 (C-1), 119.8 (C-6'), 117.6 (C-6), 116.5 (C-5'), 114.2 (C-2), 110.6 (C-2'), 89.1 (C-7'), 64.4 (C-9'), 61.3 (C-9), 56.8 (3'-OMe), 55.6 (3-OMe), 55.1 (C-8'), 35.9 (C-8), 32.5 (C-7)。以上数据和文献<sup>[14]</sup>对照基本一致,故确定化合物**10**为 7*R*, 8*S*-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol。

**化合物 11** 黄色胶状物; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz,

methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 6.93 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.86 (1H, br s, H-6'), 6.84 (1H, br s, H-2'), 6.82 (1H, br s, H-2''), 6.81 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.8$  Hz, H-6), 6.75 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 6.62 (1H, br s, H-6''), 5.53 (2H, m, H-7, H-7'), 3.85 (2H, m, H-9), 3.76 (2H, m, H-9'), 3.88 (s, 3'-OMe), 3.82 (s, 3-OMe), 3.80 (s, 3'-OMe), 3.56 (2H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-9'') 3.48 ~ 3.51 (1H, m, H-8), 3.52 ~ 3.57 (1H, m, H-8'), 2.63 (2H, t,  $J = 7.7$  Hz, H-7''), 1.81 (2H, m, H-8'');  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 148.2 (C-4'), 146.8 (C-3), 146.3 (C-4''), 145.5 (C-4), 144.4 (C-3''), 144.2 (C-3'), 135.7 (C-1''), 134.6 (C-1'), 132.8 (C-1), 128.2 (C-5'), 127.9 (C-5''), 119.2 (C-6), 116.1 (C-6''), 114.5 (C-6'), 114.4 (C-5), 112.5 (C-2''), 110.4 (C-2'), 108.9 (C-2), 88.3 (C-7'), 87.8 (C-7), 63.7 (C-9'), 63.4 (C-9), 61.8 (C-9''), 55.9 (3-OMe, 3'-OMe, 3''-OMe), 53.8 (C-8'), 53.6 (C-8), 31.9 (C-7''), 34.2 (C-8''). 以上数据和文献<sup>[15]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **11** 为 vitrifol A。

化合物 **12** 黄色胶状物;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 7.03 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2), 6.86 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.9$  Hz, H-6), 6.77 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.76 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.67 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-5''), 6.64 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2''), 6.63 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.59 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.4$  Hz, H-6'), 6.56 (1H, dd,  $J = 8.8, 2.0$  Hz, H-6''), 4.83 (1H, d,  $J = 5.6$  Hz, H-7), 4.28 (1H, m, H-8), 3.84 (1H, overlap, Ha-9), 3.81 (3H, s, 3''-OMe), 3.75 (1H, overlap, Hb-9), 3.73 (3H, s, 3-OMe), 3.70 (3H, s, 3'-OMe), 3.58 (2H, overlap, H-9''), 3.58 (2H, overlap, H-9'), 2.64 (1H, m, Ha-7'), 2.64 (1H, m, Hb-7''), 2.59 (1H, m, Hb-7'), 2.59 (1H, m, Hb-7'), 1.92 (1H, m, H-8'), 1.91 (1H, m, H-8'');  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 151.6 (C-3'), 148.8 (C-3), 148.8 (C-3''), 147.5 (C-4'), 147.2 (C-4), 145.5 (C-4''), 137.2 (C-1'), 133.8 (C-1), 133.7 (C-1''), 122.7 (C-6''), 122.7 (C-6'), 120.8 (C-6), 120.7 (C-5''), 119.2 (C-5'), 115.8 (C-5), 114.1 (C-2'), 113.5 (C-2''), 111.1 (C-2), 87.6 (C-8), 74.1 (C-7), 62.1 (C-9), 62.0 (C-9'), 61.8 (C-9''), 56.3 (3-OMe, 3'-OMe, 3''-OMe), 44.3 (C-8'), 44.0 (C-8''), 36.0 (C-7'),

35.9 (C-7''). 以上数据和文献<sup>[16]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **12** 为 sesquimarocanol B。

化合物 **13** 无色针晶;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 7.55 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2, H-6), 6.90 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3, H-5), 7.62 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-7), 6.34 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-8);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 126.3 (C-1), 130.0 (C-2, C-6), 115.3 (C-3, C-5), 157.8 (C-4), 145.2 (C-7), 114.7 (C-8), 167.5 (C-9)。以上数据和文献<sup>[17]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **13** 为 4-hydroxycinnamate。

化合物 **14** 白色固体;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ :  $^1\text{H}$  NMR (methanol- $d_4$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.33 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 7.38 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.2$  Hz, H-2), 6.97 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3), 3.90 (3H, s, COOMe)。以上数据和文献<sup>[17]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **14** 为 protocatechuic acid methyl ester。

化合物 **15** 无色针晶;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 7.50 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7), 7.28 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-2), 7.08 (1H, dd,  $J = 8.1, 2.2$  Hz, H-6), 6.80 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 6.38 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8), 3.80 (3H, s, 3-OMe);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 126.6 (C-1), 110.3 (C-2), 149.4 (C-3), 147.9 (C-4), 115.2 (C-5), 123.0 (C-6), 145.3 (C-7), 114.98 (C-8), 167.9 (C-9), 55.4 (3-OMe)。以上数据和文献<sup>[17]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **15** 为 *trans*-ferulic acid。

化合物 **16** 白色无定型粉末;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 7.68 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-2, H-6), 6.81 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-3, H-5)。以上数据和文献<sup>[17]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **16** 为 *para*-hydroxy benzoic acid。

化合物 **17** 无色针晶;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 7.70 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 7.15 (1H, dd,  $J = 8.3, 1.9$  Hz, H-6), 6.78 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5), 6.66 (1H, d,  $J = 12.9$  Hz, H-8), 5.78 (1H, d,  $J = 12.9$  Hz, H-7), 3.76 (3H, s, 3-OMe)。以上数据和文献<sup>[17]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **17** 为 *cis*-ferulic acid。

化合物 **18** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 149.0 [M + Na]<sup>+</sup>;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 7.20 (1H, s, H-6), 1.83 (3H, s, 5-Me)。以上数据和文献<sup>[18]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **18** 为 5-甲基尿嘧啶。

**化合物 19** 无色晶体;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 7.99 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-6), 5.68 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 5.88 (1H, d,  $J = 4.6$  Hz, H-1'), 4.14 (2H, m, H-3', H-2'), 3.98 (1H, dt,  $J = 4.8, 3.0$  Hz, H-4'), 3.82 (1H, dd,  $J = 12.2, 2.8$  Hz, Ha-5'), 3.71 (1H, dd,  $J = 12.3, 3.0$  Hz, Hb-5');  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 176.3 (C-4), 166.2 (C-2), 142.7 (C-6), 102.6 (C-5), 90.7 (C-1'), 86.4 (C-4'), 75.7 (C-2'), 71.3 (C-3'), 62.2 (C-5'). 以上数据和文献<sup>[18]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **19** 为尿嘧啶核苷。

**化合物 20** 白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 135.0 [M + Na]<sup>+</sup>;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 7.50 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-5), 5.74 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-6)。以上数据和文献<sup>[18]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **20** 为尿嘧啶。

**化合物 21** 白色固体;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 6.92 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-6), 7.61 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.9$  Hz, H-5), 6.57 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-3), 3.80 (3H, s, 4-OMe)。以上数据和文献<sup>[19]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **21** 为 4-methoxybenzene-1,2-diol。

**化合物 22** 无色胶状固体;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta$ : 7.65 (1H, dd,  $J = 5.8, 1.6$  Hz, H-2), 6.19 (1H, dd,  $J = 5.8, 2.0$  Hz, H-3), 5.16 (1H, m), 3.87 (1H, dd,  $J = 12.3, 3.9$  Hz, Ha-5), 3.72 (1H, dd,  $J = 12.3, 4.7$  Hz, Hb-5);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz, methanol)  $\delta$ : 175.8 (C-1), 156.6 (C-2), 123.1 (C-3), 86.3 (C-4), 62.4 (C-5)。以上数据和文献<sup>[20]</sup>对照基本一致,故确定化合物 **22** 为 5-hydroxymethyl-5H-furan-2-one。

#### 参考文献

- Chinese Pharmacopoeia Commission (国家药典委员会). Pharmacopoeia of Peoples Republic of China (中华人民共和国药典), Beijing: China Medical Science Press, 2010. Vol I, 264.
- Zhu EY (朱恩园), He Q (贺庆), Wang ZT (王峥涛), et al. Chemical study on the root of *Codonopsis pilosula*. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2001, 32: 94-96.
- He Q, Zhu EY, Wang ZT. Flavones isolated from *Codonopsis xundianensis*. *J Chin Pharm Sci*, 2004, 13: 212-213.
- He Q, Zhu EY, Wang ZT. Study on chemical constituents of *Codonopsis pilosula*. *J Chin Pharm Sci*, 2006, 41: 10-12.
- Tsai TH, Lin LC. Phenolic glycosides and pyrrolidine alkaloids from *Codonopsis tangshe*. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56: 1546-1550.
- Ushijima M, Komoto N, Sugazono Y. Triterpene glycosides from the roots of *Codonopsis lanceolata*. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56: 308-314.
- Izutani K, Yuda M, Tanaka O, et al. Tangshenosides I and II from Chuandangshen, the root of *Codonopsis tangshen* Oliv. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36: 2726-2729.
- Wu CH, Wang T, Chen Y, et al. A new phenylpropanol glycoside and its five known analogues from *Boschniakia rossica*. *Chin Herb Med*, 2013, 5: 5-8.
- Zhou XM, Zheng CJ, Wu JT, et al. A new phenolic glycoside from the stem of *Dendrobium nobile*. *Nat Prod Res*, 2017, 31: 1042-1046.
- Watanabe S, Hashimoto I, Hayashi K. Isolation and identification of 2-phenylethyl disaccharide glycosides and mono glycosides from rose flowers, and their potential role in scent formation. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2001, 65: 442-445.
- Huang WH (黄卫华), Luo W (罗伟), Wang CZ (王冲之), et al. Phenolic constituents from *Oplopanax horridus*. *China J Chin Mater Med*, 2014, 39: 1852-1857.
- Lee IR, Seo EK. Isolation of a new phenylpropanoid from *Codonopsis ussuriensis*. *Arch Pharmacol Res*, 1990, 13: 365-366.
- Jutiviboonsuk A, Zhang HJ. Bioactive constituents from roots of *Bursera tonkinensis*. *Phytochemistry*, 2005, 66: 2745-2751.
- Jang SW, Suh WS, Kim CS, et al. A new phenolic glycoside from *Spiraea prunifolia* var. *simpliciflora* twigs. *Arch Pharmacol Res*, 2015, 38: 1943-1951.
- Gu Q, Zhang XM, Zhou J, et al. One new dihydrobenzofuran lignan from *Vitex trifolia*. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10: 499-502.
- Wen LR, He JR, Wu D, et al. Identification of sesquiterpenes in litchi (*Litchi chinensis* Sonn) leaf and their anticancer activities. *J Funct Foods*, 2014, 8: 26-34.
- Wang W, Guo J, Zhang JN, et al. Isolation, identification and antioxidant activity of bound phenolic compounds present in rice bran. *Food Chem*, 2015, 171: 40-49.
- Cai YP, Liu LL, Yan YX, et al. Studies on nucleoside constituents of Jellyfish *Stomopholus meleagris*. *Chin J Mar Drugs*, 2011, 30: 34-37.
- Zeng CQ, Guan B, Cheng XR, et al. Chemical constituents from *Metasequoia glyptostroboides*. *Biochem Syst Ecol*, 2013, 50: 406-410.
- Fazio F, Schneider MP. A novel synthesis of 2-deoxy-l-ribose. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2000, 11: 1869-1876.