

• 化学成分 •

甘茶花的化学成分研究

刘江^{1,2}, 王海峰^{2,3}, 曲佳琳^{2,3}, 庄妍², 许斌², 吉川雅之², 张静^{4*}

1. 四川农业大学农学院, 四川 温江 611130

2. 日本京都药科大学 生药学研究室, 日本 京都 607-8412

3. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016

4. 四川农业大学园艺学院, 四川 雅安 625014

摘要: 目的 研究甘茶花 *Hydrangea macrophylla* var. *thunbergii* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱等方法分离纯化, 结合理化性质及光谱数据鉴定化合物结构。结果 从甘茶花甲醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为紫杉甙糖苷(1)、新绿原酸(2)、3-*O*-吡喃葡萄糖-4-羟基苯甲醛(3)、茵芋苷(4)、莫诺苷(5)、顺式对羟基香豆酰奎宁酸(6)、绿原酸(7)、7-甲氧基-8-*O*-吡喃葡萄糖香豆素苷(8)、马钱子苷(9)、反式对羟基肉桂酸(10)、断马钱子苷半缩醛内酯(11)、2-hydroxy-4-(β -*D*-glucopyranosyloxy)-6-[2-(4-hydroxyphenyl) ethyl]-benzoic acid (12)。结论 化合物 12 为新化合物, 命名为异绣球苷 A, 化合物 3 为新天然产物, 化合物 1、4、5、8 为首次从绣球属植物中分离得到, 化合物 9、11 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 甘茶花; 紫杉甙糖苷; 新绿原酸; 断马钱子苷半缩醛内酯; 异绣球苷 A

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)03-0308-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.03.002

Chemical constituents from flowers of *Hydrangea macrophylla* var. *thunbergii*LIU Jiang^{1,2}, WANG Hai-feng^{2,3}, QU Jia-lin^{2,3}, ZHUANG Yan², XU Bin², YOSHIKAWA Masayuki², ZHANG Jing⁴

1. College of Agronomy, Sichuan Agricultural University, Wenjiang 611130, China

2. Department of Pharmacognosy, Kyoto Pharmaceutical University, Kyoto 607-8412, Japan

3. College of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

4. College of Horticulture, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the flowers of *Hydrangea macrophylla* var. *thunbergii*. **Methods** Chromatographic methods were used for the isolation and purification. The chemical structures of the compounds were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as taxiphyllin (1), neochlorogenic acid (2), 3-(β -*D*-glucopyranosyloxy)-4-hydroxy-benzaldehyde (3), umbelliferone glucoside (4), morroniside (5), 5-*p*-cis-coumaroylquinic acid (6), chlorogenic acid (7), 7-methoxy-8- β -*D*-glucopyranosyl coumarin (8), loganoside (9), *trans*-*p*-coumaric acid (10), vogeloside (11), and 2-hydroxy-4-(β -*D*-glucopyranosyloxy)-6-[2-(4-hydroxyphenyl) ethyl]-benzoic acid (12). **Conclusion** Compound 12 is a new glycoside named isohydroside A and compound 3 is a new natural product. Compounds 1, 4, 5 and 8 are first isolated from plants in *Hydrangea* Linn., and compounds 9 and 11 are first isolated from *H. macrophylla* var. *thunbergii*.

Key words: *Hydrangea macrophylla* Seringe var. *thunbergii* Makino; taxiphyllin; neochlorogenic acid; vogeloside; isohydroside A

甘茶 *Hydrangea macrophylla* Seringe var. *thunbergii* Makino 为虎耳草科 (Saxifragaceae) 绣球属 *Hydrangea* Linn. 植物, 为绣球花的一个变种, 该变种仅产于日本, 为日本传统茶饮“甘茶”的原材料, 其加工叶片为《日本药典》收录药物

Hydrangea Dulcis Folium^[1]。中国南方地区常见有绣球(原变种) *Hydrangea macrophylla* (Thunb.) Ser. var. *macrophylla* 和山绣球 *Hydrangea macrophylla* (Thunb.) Ser. var. *normalis* Wils. 等变种^[2], 已有的化学成分研究表明, 该属植物中含有大量的香豆素

收稿日期: 2013-11-21

作者简介: 刘江, 男, 四川江油人, 研究方向为天然产物化学。E-mail: cat-liujiang@163.com

*通信作者 张静 Tel: (0835)2882754 E-mail: zhangjing.1985@foxmail.com

类化合物,另外还含有环烯醚萜、咖啡酰基奎宁酸类化合物^[3-4]。药理研究表明,该属植物中存在的异香豆素类化合物具有抗过敏、降血糖、保肝、抗肿瘤、抗白血病等活性,此外,该属植物还具有抑菌、抗炎等作用^[5-10]。本课题组对日本产甘茶花甲醇提取物进行了化学成分研究,从中分离得到12个化合物,分别鉴定为紫杉甙糖苷(taxiphyllin, **1**)、新绿原酸(neochlorogenic acid, **2**)、3-*O*-吡喃葡萄糖-4-羟基苯甲醛[3-(β -*D*-glucopyranosyloxy)-4-hydroxy-benzaldehyde, **3**]、茵芋苷(umbelliferone glucoside, **4**)、莫诺苷(morroniside, **5**)、顺式对羟基香豆酰奎宁酸(5-*p*-cis-coumaroylquinic acid, **6**)、绿原酸(chlorogenic acid, **7**)、7-甲氧基-8-*O*-吡喃葡萄糖香豆素苷(7-methoxy-8- β -*D*-glucopyranosyl coumarin, **8**)、马钱子苷(loganoside, **9**)、反式对羟基肉桂酸(*trans*-*p*-coumaric acid, **10**)、断马钱子苷半缩醛内酯(vogeloside, **11**)、2-hydroxy-4-(β -*D*-glucopyranosyloxy)-6-[2-(4-hydroxyphenyl) ethyl]-benzoic acid (**12**),其中,化合物**12**为新化合物,命名为异绣球苷A,化合物**3**为新天然产物,化合物**1**、**4**、**5**、**8**为首次从绣球属植物中分离得到,化合物**9**、**11**为首次从该植物中内分离得到。

1 仪器与材料

JNM-ECA600 超导核磁共振仪(日本 JEOL 公司); RID—6A 岛津制备型高效液相色谱仪;制备高效液相色谱柱为 C₁₈ 柱(YMC-Pack, 250 mm×20 mm, 5 μ m);薄层硅胶板: Silica gel 60 F₂₅₄ (正相, Merck, 0.25 mm), Silica gel RP₁₈ F_{254S} (反相, Merck, 0.25 mm);正相硅胶: BW—200 (Fuji Silysia Chemical, Ltd.);反相硅胶: Chromatorex ODS DM1020T (Fuji Silysia Chemical, Ltd.);甲醇等试剂(Nacalai tesque, Inc.)。

甘茶花原材料由日本黑姬和汉药研究所提供,于2010年采集于日本长野,由日本京都药科大学吉川雅之教授鉴定为虎耳草科绣球属植物甘茶 *Hydrangea macrophylla* Seringe var. *thunbergii* Makino 的干燥花。标本(KPU Medicinal Flower-2010-HM)现保存于京都药科大学生药理学研究室。

2 实验方法

甘茶花干燥药材(647.4 g)用分析纯甲醇热回流提取3次,每次3 h,合并提取液,减压干燥后得到浸膏(208.5 g)。甘茶花浸膏先后经醋酸乙酯-水、正丁醇-水萃取得到醋酸乙酯层(53.9 g)、正丁醇层

(76.9 g)和水层(67.5 g)。对正丁醇层(72.5 g)进行正相硅胶色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱得到2个馏份 Fr. X (44.2 g)和 Fr. Y (16.4 g)。对 Fr. X (42.6 g)进行 ODS 柱色谱分离,甲醇-水(0:100→10:90→20:80→30:70→40:60→50:50→100:0)梯度洗脱得到11个馏份 Fr. X-1~X-11。其中,Fr. X-4 (4.73 g)经制备型 HPLC 分离纯化得到化合物**1**(23.6 mg)、**2**(23.1 mg)、**3**(9.6 mg)、**4**(13.8 mg)、**5**(6.4 mg)、**6**(8.8 mg)和**7**(16.6 mg)。Fr. X-6 (3.54 g)经制备型 HPLC 分离纯化得到化合物**8**(4.2 mg)、**9**(6.9 mg)、**10**(3.7 mg)、**11**(39.6 mg)、**12**(117.2 mg)。

化合物**12**和**3**的水解和糖苷定性:化合物**12**和**3**(各1.0 mg)分别溶于5% H₂SO₄-1,4-二氧六环(1:1, 1.0 mL)水溶液中,置于80℃水浴中加热反应1 h。反应终止冷却后,分别加入适量离子交换树脂 IRA-400(OH⁻)中和后滤过,滤液中加入醋酸乙酯萃取分层,回收水层并减压浓缩,浓缩完成后,分别加入少量纯净水溶解,即作为供试品,以备 HPLC 分析。

HPLC 条件:色谱柱为 Kaseisorb LC NH₂-60-5 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m);检测器为 Optical rotation Shodex OR-2 (Showa Denko Co., Ltd., 日本东京);流动相为乙腈-水(85:15);体积流量为0.50 mL/min;柱温为室温。HPLC 分析结果显示,化合物**12**和**3**中均含有 *D*-葡萄糖(*t_R* 18.9 min)。

3 结构鉴定

化合物**12**:白色粉末状(正己烷)。 $[\alpha]_D^{25}$ -38.47° (*c* 0.01 MeOH)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 400, 1 684, 1 610, 1 508, 1 071。HR-FAB-MS 给出 *m/z* 459.127 0 的 [M+Na]⁺ 峰(C₂₁H₂₄O₁₀Na, 计算值 459.126 7),提示其相对分子质量为436,分子式为C₂₁H₂₄O₁₀。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) 谱中显示该化合物包含1个糖端基质子信号 δ 4.85 (1H, d, *J* = 7.6 Hz),并与其他6个质子信号 δ 3.41~3.88 构成了典型的糖苷结构;2组重叠质子信号 δ 6.98 (1H, d, *J* = 8.3 Hz) 和 δ 6.67 (1H, d, *J* = 8.3 Hz) 构成了 A₂B₂ 自旋系统的对称芳香环结构;另有2个芳香环质子信号 δ 6.47 (1H, d, *J* = 2.1 Hz) 和 δ 6.40 (1H, d, *J* = 2.1 Hz),从其耦合常数可推测为1个芳环上面的2个间位质子;除此之外,还包含2个亚甲基质子信号 δ 3.09 (1H, m), 3.20 (1H, m) 和 δ 2.75 (2H, m)。DEPT 谱显示,该化合物含有3个亚甲基,7个季碳,11个次甲基,结合¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) 谱,

对照已知化合物^[11], 可以看出, 2 个亚甲基 δ 40.3 和 δ 38.5 将上述 2 个芳香环连接起来形成了该化合物的联苯基结构, ^{13}C -NMR 谱中亦显示出该化合物含有 1 个羧基基团 (δ 174.4)。DQF 试验结果进一步验证了 A_2B_2 自旋系统和联苯基结构的存在 (图 1)。HMQC 和 HMBC 实验结果发现, 该化合物中糖端基质子信号 δ 4.85 与 δ 162.9 的碳信号远程相关 (图 1), 表明该糖基片段连接在苷元的 C-5 位上, 结合一维谱和二维谱综合分析, 可进一步确定其他官能团的连接位置。化合物 **12** 经水解反应后与标准单糖比对, 确定其含有的为 *D*-葡萄糖, 而根据该糖端基质子的耦合常数 δ 4.85 (1H, d, $J=7.6$ Hz) 确定该葡萄糖为 β 构

型。根据 SciFinder 检索结果, 该化合物未见报道, 为 1 个新的苷类化合物, 鉴定为 2-hydroxy-4-(β -*D*-glucopyranosyloxy)-6-[2-(4-hydroxyphenyl) ethyl]-benzoic acid, 命名为异绣球苷 A。其核磁数据归属见表 1。

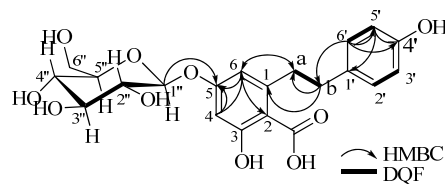


图 1 化合物 12 主要的 HMBC 和 DQF 相关

Fig. 1 Key HMBC and DQF correlations of compound 12

表 1 化合物 12 的 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD)、 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) 和 DEPT 数据
Table 1 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD), ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD), and DEPT data of compound 12

碳位	δ_{H}	δ_{C} (DEPT)	碳位	δ_{H}	δ_{C} (DEPT)
COOH		174.4, C	3'	6.67 (1H, d, $J=8.3$ Hz)	116.0, CH
1		148.7, C	4'		156.4, C
2		107.9, C	5'	6.67 (1H, d, $J=8.3$ Hz)	116.0, CH
3		166.1, C	6'	6.98 (1H, d, $J=8.3$ Hz)	130.4, CH
4	6.47 (1H, d, $J=2.1$ Hz)	103.1, CH	Glc-1''	4.85 (1H, d, $J=7.6$ Hz)	101.4, CH
5		162.9, C	2''	3.41~3.48 (1H, m)	74.7, CH
6	6.40 (1H, d, $J=2.1$ Hz)	112.5, CH	3''	3.41~3.48 (1H, m)	77.9, CH
α	3.09 (1H, m)	40.3, CH_2	4''	3.42 (1H, dd, $J=9.6, 9.6$ Hz)	71.2, CH
	3.20 (1H, m)		5''	3.41~3.48 (1H, m)	78.2, CH
β	2.75 (2H, m)	38.5, CH_2	6''	3.69 (1H, dd, $J=5.5, 11.7$ Hz)	62.4, CH_2
1'		134.3, C		3.88 (1H, dd, $J=2.1, 11.7$ Hz)	
2'	6.98 (1H, d, $J=8.3$ Hz)	130.4, CH			

化合物 **3**: 白色粉末状。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -46.12^\circ$ (c 0.04 MeOH)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 395, 1 685, 1 610, 1 072。HR-FAB-MS 给出 m/z 323.074 7 的 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 峰 ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{Na}$, 计算值 323.074 3), 提示其相对分子质量为 300, 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) 谱中显示该化合物包含 1 个糖端基质子信号 δ 4.99 (1H, d, $J=6.8$ Hz), 并与其他 6 个质子信号 δ 3.44~3.79 构成了典型的糖苷结构; 3 组质子信号 δ 7.47 (1H, brs)、 δ 6.92 (1H, d, $J=8.2$ Hz) 和 δ 7.43 (1H, brd, $J=8.2$ Hz) 构成了 ABX 自旋系统的芳香环结构; 另在低场位置含有 1 个单峰质子信号, 其化学位移达到 δ 9.51, 推测其为醛基上的质子, 结合 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) 谱和 DEPT 谱中 δ 194.5 的次甲基信号, 可确定该化合物含有 1 个醛基。HMQC 和 HMBC 实验结果发现, 该化合物中糖端基质子信号 δ 4.99 与 δ 145.0 的碳信号远程相关 (图

2), 表明该糖基片段连接在苷元的 C-3 位上; 醛基质子信号 δ 9.51 同时与 δ 129.0 和 δ 116.1 的碳信号远程相关, 表明该醛基连接在芳香环的 C-1 位上。化合物 **3** 经水解反应后与标准单糖比对, 确定其含有的为 *D*-葡萄糖, 而根据该糖端基质子的耦合常数 δ 4.99 (1H, d, $J=6.8$ Hz) 确定葡萄糖为 β 构型。根据 SciFinder 检索, 该化合物在天然产物中未见报道^[12], 为 1 个新的天然产物, 化学结构鉴定为 3-*O*-吡喃葡萄糖-4-羟基苯甲醛。其核磁数据归属见表 2。

化合物 **1**: 白色粉末, FAB-MS m/z : 334 $[\text{M}+$

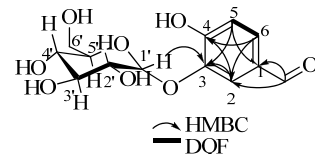


图 2 化合物 3 主要的 HMBC 和 DQF 相关

Fig. 2 Key HMBC and DQF correlations of compound 3

表2 化合物3的¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD)、¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) 和 DEPT 数据
Table 2 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD), ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD), and DEPT data of compound 3

碳位	δ_{H}	δ_{C} (DEPT)	碳位	δ_{H}	δ_{C} (DEPT)
CHO	9.51 (1H, s)	194.5, CH	1'	4.99 (1H, d, $J = 6.8$ Hz)	100.8, CH
1		129.0, C	2'	3.44~3.55 (1H, m)	72.8, CH
2	7.47 (1H, brs)	116.1, CH	3'	3.44~3.55 (1H, m)	75.5, CH
3		145.0, C	4'	3.37 (1H, t, $J = 9.6$ Hz)	69.4, CH
4		152.7, C	5'	3.44~3.55 (1H, m)	76.3, CH
5	6.92 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)	116.6, CH	6'	3.61 (1H, dd, $J = 5.5, 12.4$ Hz)	60.5, CH ₂
6	7.43 (1H, brd, $J = 8.2$ Hz)	128.8, CH		3.79 (1H, dd, $J = 2.0, 12.4$ Hz)	

Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, D₂O) δ : 5.63 (1H, s, H-2), 7.30 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-4, 8), 6.80 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5, 7), 4.33 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-1'), 3.17~3.25 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 3.58 (1H, dd, $J = 12.0, 2.1$ Hz, H-6'a), 3.75 (1H, dd, $J = 12.0, 5.8$ Hz, H-6'b); ¹³C-NMR (150 MHz, D₂O) δ : 118.6 (C-1), 68.4 (C-2), 124.1 (C-3), 130.0 (C-4, 8), 116.1 (C-5, 7), 157.5 (C-6), 100.5 (C-1'), 72.8 (C-2'), 75.6 (C-3'), 69.4 (C-4'), 76.2 (C-5'), 60.6 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物1为紫杉甙糖苷。

化合物2: 淡黄色粉末, FAB-MS m/z : 355 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 2.13 (1H, dd, $J = 3.2, 14.4$ Hz, H-2 α), 1.95 (1H, dd, $J = 10.1, 13.2$ Hz, H-2 β), 4.16 (1H, ddd, $J = 4.4, 9.6, 13.2$ Hz, H-3), 3.64 (1H, dd, $J = 3.2, 8.4$ Hz, H-4), 5.35 (1H, dd, $J = 3.6, 7.2$ Hz, H-5), 2.20 (2H, m, H-6), 6.30 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 7.56 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'); 7.04 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5'), 6.76 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-8'), 6.93 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-9'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 75.4 (C-1), 41.5 (C-2), 68.3 (C-3), 74.8 (C-4), 73.0 (C-5), 36.7 (C-6), 178.3 (C-7), 169.0 (C-1'), 115.8 (C-2'), 146.8 (C-3'), 128.0 (C-4'), 115.1 (C-5'), 146.7 (C-6'), 149.4 (C-7'), 116.5 (C-8'), 122.9 (C-9')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物2为新绿原酸。

化合物4: 淡黄色粉末, FAB-MS m/z : 347 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.28 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 7.89 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.56 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.09 (2H, m, H-6, H-8), 5.02 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.13~3.71 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 3.69 (1H, dd, $J = 12.0, 2.1$ Hz, H-6'a), 3.90 (1H, dd, $J = 12.0, 5.8$ Hz, H-6'b); ¹³C-NMR (150 MHz,

CD₃OD) δ : 163.1 (C-2), 115.3 (C-3), 145.5 (C-4), 114.3 (C-4a), 130.4 (C-5), 115.3 (C-6), 162.2 (C-7), 105.1 (C-8), 156.7 (C-8a), 102.0 (C-1'), 74.8 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.3 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物4为茵芋苷。

化合物5: 淡黄色粉末, FAB-MS m/z : 429 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.90 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, H-1), 7.52 (1H, s, H-3), 2.80 (1H, dt, $J = 4.2, 13.1$ Hz, H-5), 1.24 (1H, dt, $J = 10.2, 13.1$ Hz, H-6a), 2.00 (1H, ddd, $J = 2.1, 4.2, 13.1$ Hz, H-6b), 4.77 (1H, dd, $J = 2.1, 10.2$ Hz, H-7), 3.93 (1H, dq, $J = 2.1, 7.2$ Hz, H-8), 1.75 (1H, ddd, $J = 2.1, 4.2, 8.9$ Hz, H-9), 1.38 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-10), 3.70 (3H, s, -OCH₃), 4.78 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.29~3.86 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 3.76 (1H, dd, $J = 12.0, 2.1$ Hz, H-6'a), 4.17 (1H, dd, $J = 12.0, 5.8$ Hz, H-6'b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 97.1 (C-1), 154.5 (C-3), 110.9 (C-4), 32.1 (C-5), 37.3 (C-6), 96.0 (C-7), 75.1 (C-8), 39.9 (C-9), 19.9 (C-10), 168.7 (C-11), 51.8 (-OCH₃), 100.1 (C-1'), 74.2 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物5为莫诺苷。

化合物6: 淡黄色粉末, FAB-MS m/z : 361 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 2.13 (1H, dd, $J = 3.2, 14.4$ Hz, H-2 α), 1.95 (1H, dd, $J = 10.1, 13.2$ Hz, H-2 β), 4.08 (1H, m, H-3), 3.64 (1H, dd, $J = 3.2, 8.4$ Hz, H-4), 5.31 (1H, m, H-5), 2.20 (2H, m, H-6), 5.83 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-2'), 6.82 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-3'), 7.68 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5', 9'), 6.73 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-6', 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 75.4 (C-1), 41.2 (C-2), 68.4 (C-3), 72.7 (C-4), 74.4 (C-5), 36.6 (C-6), 178.5 (COOH), 167.9 (C-1'), 117.3

(C-2'), 144.8 (C-3'), 127.7 (C-4'), 133.8 (C-5', 9'), 115.8 (C-6', 8'), 160.0 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **6** 为顺式对羟基香豆酰奎宁酸。

化合物 **7**: 淡黄色粉末, FAB-MS m/z : 377 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 1.90~2.30 (4H, m, H-2, 6), 5.33 (1H, dd, $J = 4.8, 8.8$ Hz, H-3), 3.72 (1H, dd, $J = 3.2, 8.4$ Hz, H-4), 4.16 (1H, m, H-5), 6.25 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 7.55 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.04 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-8'), 6.94 (1H, dd, $J = 2.0, 8.4$ Hz, H-9'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 76.2 (C-1), 38.2 (C-2), 73.5 (C-3), 72.0 (C-4), 71.3 (C-5), 38.8 (C-6), 177.1 (C-7), 168.6 (C-1'), 115.3 (C-2'), 147.1 (C-3'), 127.8 (C-4'), 115.2 (C-5'), 149.5 (C-6'), 146.8 (C-7'), 116.5 (C-8'), 123.0 (C-9')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为绿原酸。

化合物 **8**: 淡黄色粉末, FAB-MS m/z : 377 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.26 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-3), 7.88 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-4), 7.38 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.09 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 3.96 (3H, s, -OCH₃), 5.14 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 3.24~3.56 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 3.75 (1H, dd, $J = 12.2, 2.4$ Hz, H-6'a), 3.63 (1H, dd, $J = 12.2, 6.1$ Hz, H-6'b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 163.1 (C-2), 113.8 (C-3), 146.1 (C-4), 125.2 (C-5), 110.5 (C-6), 156.8 (C-7), 133.5 (C-8), 149.1 (C-9), 115.2 (C-10), 57.2 (-OCH₃), 104.4 (C-1'), 75.7 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为 7-甲氧基-8-*O*-吡喃葡萄糖香豆素苷。

化合物 **9**: 白色粉末, FAB-MS m/z : 413 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.24 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-1), 7.35 (1H, s, H-3), 3.31 (1H, m, H-5), 1.59 (1H, m, H-6a), 2.00 (1H, m, H-6b), 3.65 (1H, ddd, $J = 2.2, 4.0, 6.8$ Hz, H-7), 2.17 (1H, m, H-8), 2.20 (1H, ddd, $J = 4.4, 6.0, 8.3$ Hz, H-9), 1.07 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-10), 3.65 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 97.7 (C-1), 152.1 (C-3), 114.1 (C-4), 32.2 (C-5), 42.7 (C-6), 75.1 (C-7), 42.2 (C-8), 46.6 (C-9), 13.4 (C-10), 169.5 (C-11), 51.6 (-OCH₃), 100.1 (C-1'), 74.8 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **9** 为马钱子苷。

化合物 **10**: 白色粉末, EI-MS m/z : 165 $[M+H]^+$ 。

¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.27 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2), 7.59 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3), 7.43 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.79 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 168.9 (C-1), 115.3 (C-2), 146.7 (C-3), 127.2 (C-1'), 131.2 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 161.3 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **10** 为反式对羟基肉桂酸。

化合物 **11**: 白色粉末, FAB-MS m/z : 411 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.45 (2H, m, H-1), 7.51 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 1.99 (1H, ddd, $J = 2.4, 4.2, 13.4$ Hz, H-6a), 1.30 (1H, ddd, $J = 9.6, 13.4, 13.4$ Hz, H-6b), 5.31 (1H, dd, $J = 2.4, 9.6$ Hz, H-7), 3.48 (3H, s, -OCH₃), 5.50 (1H, m, H-8), 2.67 (1H, ddd, $J = 1.6, 5.6, 7.9$ Hz, H-9), 5.33 (1H, m, H-10), 4.51 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 2.95~3.75 (6H, m, H-5, 2', 3', 4', 5', 6'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 95.6 (C-1), 151.6 (C-3), 103.8 (C-4), 23.5 (C-5), 29.9 (C-6), 98.1 (C-7), 55.9 (-OCH₃), 132.0 (C-8), 41.3 (C-9), 120.4 (C-10), 163.9 (C-11), 102.9 (C-1'), 73.0 (C-2'), 76.3 (C-3'), 70.0 (C-4'), 77.3 (C-5'), 61.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **11** 为断马钱子苷半缩醛内酯。

参考文献

- [1] 日本薬局方第十六改正本 [S]. 二部. 2011.
- [2] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [3] Liu J, Nakamura S, Zhuang Y, *et al.* Medicinal flowers. XXXX. Structures of dihydroisocoumarin glycosides and inhibitory effects on aldose reductase from the flowers of *Hydrangea macrophylla* var. *thunbergii* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2013, 61(6): 655-661.
- [4] Liu J, Nakamura S, Matsuda H, *et al.* Hydrangeamines A and B, novel polyketide-type pseudoalkaloid-coupled secoiridoid glycosides from the flowers of *Hydrangea macrophylla* var. *thunbergii* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2013, 54(1): 32-34.
- [5] Zhang H, Matsuda H, Yamashita C, *et al.* Hydrangeic acid from the processed leaves of *Hydrangea macrophylla* var. *thunbergii* as a new type of anti-diabetic compound [J]. *Eur J Pharmacol*, 2009, 606(1/3): 255-261.
- [6] Kurume A, Kamata Y, Yamashita M, *et al.* Synthesis of 3-substituted isocoumarins and their inhibitory effects on degranulation of RBL-2H3 cells induced by antigen [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(9): 1264-1269.