

新疆芍药的化学成分研究

杨素珍, 蒋建勤*

中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 211198

摘要: 目的 研究新疆芍药 *Paeonia sinjiangensis* 干燥根茎的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱法及 RP-HPLC 进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从新疆芍药干燥根茎 80%乙醇提取物中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 8-去苯甲酰基芍药苷(1)、4-*O*-正丁基芍药苷(2)、没食子酰基芍药苷(3)、4-*O*-甲基苯甲酰基芍药苷(4)、苯甲酰基白芍苷(5)、白芍苷 R₁(6)、9-*O*-butylpaeonidanin(7)、(Z)-(1*S*, 5*R*)- β -pinen-10-yl β -vicianoside(8)、没食子酸(9)、没食子酸甲酯(10)、没食子酸乙酯(11)、异香草酸(12)、6-羟基香豆素(13)、3, 4, 23-trihydroxy-24, 30-dinorolean-12, 20(29)-dien-28-oic acid(14)、palbinone(15)、cadina-4, 11-dien-14-oic acid(16)。结论 化合物 16 为首次从毛茛科中分离得到, 化合物 1~15 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 新疆芍药; 单萜苷; 芍药苷; 4-*O*-甲基苯甲酰基芍药苷; 白芍苷 R₁

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)06-0760-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.06.003

Chemical constituents from rhizomes of *Paeonia sinjiangensis*

YANG Su-zhen, JIANG Jian-qin

Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the rhizomes of *Paeonia sinjiangensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and identified by chromatography on silica gel, Sephadex LH-20, ODS, and RP-HPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Sixteen compounds were isolated from the 80% ethanol extract from the rhizomes of *P. sinjiangensis*, and identified as 8-debenzoylpaeoniflorin (1), 4-*O*-butylpaeoniflorin (2), galloylpaeoniflorin (3), 4-*O*-methylbenzoylpaeoniflorin (4), benzoylbiflorin (5), albiflorin R₁ (6), 9-*O*-butylpaeonidanin (7), (Z)-(1*S*, 5*R*)- β -pinen-10-yl β -vicianoside (8), gallic acid (9), methyl gallate (10), ethyl gallate (11), isovanillic (12), 6-hydroxycoumarin (13), 3, 4, 23-trihydroxy-24, 30-dinorolean-12, 20 (29)-dien-28-oic acid (14), palbinone (15), and cadina-4, 11-dien-14-oic acid (16). **Conclusion** Compound 16 is firstly isolated from the Ranunculaceae family, and compounds 1—15 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Paeonia sinjiangensis* K. Y. Pan; monoterpene glycosides; paeoniflorin; 4-*O*-methylbenzoylpaeoniflorin; albiflorin R₁

赤芍为毛茛科植物芍药 *Paeonia lactiflora* Pall. 或川赤芍 *Paeonia veitchii* Lynch 的干燥根。其性微寒, 味苦; 具有清热凉血、散瘀止痛的功效, 用于热入营血、温毒发斑、吐血衄血、目赤肿痛、经闭痛经、跌打损伤等^[1]。赤芍中主含单萜苷类、酚酸类、三萜类成分, 其中单萜苷类化合物为其药效主成分, 现代药理研究表明, 其具有保肝、抗血栓形成、抗血小板聚集、抗动脉粥样硬化、抗肿瘤等活性^[2]。近年来市场对赤芍的需求量逐年上升, 而野生赤芍的实际供应量却在逐年递减, 赤芍已供不应

求, 急需开发新的药用资源, 而与之同科同属的植物新疆芍药 *Paeonia sinjiangensis* K. Y. Pan 在新疆作药用赤芍, 分布于新疆北部, 资源丰富, 野生, 其根在疆内大量收购, 目前自产自销^[3]。有关新疆芍药的化学成分及药理活性研究报道很少, 其主含单萜苷类化合物, 且具有抗乙肝病毒活性^[4-5]。鉴于新疆芍药治疗相关疾病有药用价值, 为了进一步阐明其药效物质基础, 本课题组对新疆芍药 80%乙醇提取物进行了系统的化学成分研究, 得到 16 个化合物, 其中 8 个特征性的萜烷结构类型的单萜苷类: 8-去苯

收稿日期: 2013-12-23

作者简介: 杨素珍 (1988—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为中药化学成分研究及新药开发。

*通信作者 蒋建勤, 女, 博士, 教授, 博士生导师。Tel: (025)86185138 E-mail: cpujq@aliyun.com

甲酰基芍药苷 (8-debenzoylpaeoniflorin, **1**)、4-*O*-正丁基芍药苷 (4-*O*-butylpaeoniflorin, **2**)、没食子酰基芍药苷 (galloylpaeoniflorin, **3**)、4-*O*-甲基苯甲酰基芍药苷 (4-*O*-methylbenzoylpaeoniflorin, **4**)、苯甲酰基白芍苷 (benzoylalbiflorin, **5**)、白芍苷 R_1 (albiflorin R_1 , **6**)、9-*O*-butylpaeonidanin (**7**)、(Z)-(1*S*, 5*R*)- β -pinen-10-yl β -vicianoside (**8**)；4个酚酸类：没食子酸 (gallic acid, **9**)、没食子酸甲酯 (methyl gallate, **10**)、没食子酸乙酯 (ethyl gallate, **11**)、异香草酸 (isovanillic, **12**)；1个香豆素类：6-羟基香豆素 (6-hydroxycoumarin, **13**)；3个萜类：3, 4, 23-trihydroxy-24, 30-dinorolean-12, 20(29)-dien-28-oic acid (**14**)、palbinone (**15**)、cadina-4, 11-dien-14-oic acid (**16**)。其中化合物 **16** 为首次从毛茛科中分离得到，化合物 **1**~**15** 为首次从该植物中分离得到。通过新疆芍药与赤芍的化学成分比较研究，表明二者化学成分基本一致，为新疆芍药作为新的赤芍药用资源提供了科学依据。

1 仪器与材料

X—4 熔点测定仪 (北京泰克仪器有限责任公司)；Bruker AV—500 和 AV—300 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司)；Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 质谱仪 (美国 Agilent 公司)。柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂) 和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ (烟台化工研究所)；Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司)；ODS 反相材料 (天津化学试剂二厂色谱技术开发公司)；LC—20A 高效液相色谱仪 (日本 Shimadzu 公司)，分析色谱柱 Kromasil C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μ m)，制备色谱柱 Sino Chrom ODS-BP (250 mm×20 mm, 10 μ m)；所用试剂为市售分析纯 (江苏汉邦科技有限公司)。

新疆芍药药材于2012年9月购自新疆裕民县贝母实验站，产于新疆塔城塔尔巴哈台山，经中国药科大学生药学教研室秦民坚教授鉴定为毛茛科芍药属植物新疆芍药 *Paeonia sinjiangensis* K. Y. Pan 的干燥根茎，凭证标本 (20120922) 存放于中国药科大学天然药物化学教研室。

2 提取与分离

新疆芍药的干燥根茎 3 kg，粉碎，80%乙醇加热回流提取 3 次，每次 2 h，合并提取液，减压浓缩至无醇味。加水混悬后依次用石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取得到各部位浸膏。醋酸乙酯部位 (170 g) 经硅胶、凝胶柱色谱及制备液相色谱得到

化合物 **1** (15 mg)、**4** (4 mg)、**5** (5 mg)、**6** (16 mg)、**8** (5 mg)、**9** (70 mg)、**10** (7 mg)、**11** (100 mg)、**13** (10 mg)、**14** (8 mg)。正丁醇部位 (200 g) 经大孔 D101、硅胶、凝胶柱色谱及制备液相色谱得到化合物 **2** (20 mg)、**3** (22 mg)、**7** (17 mg)。石油醚部位 (35 g) 经硅胶、反相 ODS 柱色谱得到化合物 **12** (8 mg)、**15** (4 mg)、**16** (4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色无定形粉末 (甲醇)，5%浓硫酸香草醛试剂显紫褐色。ESI-MS m/z : 375 [M-H]⁻，分子式为 C₁₆H₂₄O₁₀。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 5.25 (1H, s, 9-H), 4.56 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.97 (2H, d, J = 12.6 Hz, H-8), 3.84 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-6' β), 3.63 (1H, d, J = 13.5 Hz, H-6' α), 3.20~3.30 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 2.37 (1H, d, J = 10.5 Hz, H-7 β), 2.14 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-3 β), 1.86 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-7 α), 1.77 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-3 α), 1.33 (3H, s, H-10)；¹³C-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 106.7 (C-4), 102.6 (C-9), 100.2 (C-1'), 89.7 (C-2), 87.6 (C-1), 78.3 (C-3'), 78.1 (C-5'), 75.2 (C-4'), 74.2 (C-6), 72.1 (C-2'), 63.1 (C-6'), 59.4 (C-8), 45.0 (C-3), 44.0 (C-5), 23.7 (C-7), 19.9 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[6]，故鉴定化合物 **1** 为 8-去苯甲酰基芍药苷。

化合物 **2**：白色无定形粉末 (甲醇)，mp 173~175 $^{\circ}$ C，5%浓硫酸香草醛试剂显蓝紫色。ESI-MS m/z : 536 [M]⁺，分子式为 C₂₇H₃₆O₁₁。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 8.05 (2H, dd, J = 8.0, 1.4 Hz, H-2'', 6''), 7.63 (1H, t, J = 8.00 Hz, H-4''), 7.48 (2H, t, J = 8.0 Hz, H-3'', 5''), 5.43 (1H, s, H-9), 4.75 (2H, s, H-8), 4.53 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.84 (1H, d, J = 11.4 Hz, H-6'), 3.55~3.63 (3H, m, H-6', 1'''), 3.16~3.33 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 2.76 (1H, dd, J = 6.6, 1.2 Hz, H-5), 2.48 (1H, dd, J = 11.4, 7.0 Hz, H-7 β), 2.16 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-3 β), 1.93 (1H, d, J = 10.6 Hz, H-7 α), 1.89 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-3 α), 1.53 (2H, m, H-2'''), 1.36 (3H, s, H-10), 1.30 (2H, m, H-3'''), 0.88 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-4''')；¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 167.0 (C-7''), 134.4 (C-4''), 131.2 (C-1''), 130.7 (C-2'', 6''), 129.6 (C-3'', 5''), 109.3 (C-4), 102.5 (C-9), 100.2 (C-1'), 89.2 (C-1), 87.3 (C-2), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-2'), 75.1 (C-5'), 71.9 (C-4'), 71.7 (C-6), 64.4 (C-1'''), 63.0 (C-8), 61.7 (C-6'), 42.7 (C-3), 41.4 (C-5), 33.0 (C-2'''), 23.4 (C-7), 20.1 (C-3'''), 19.7

(C-10), 14.2 (C-4''). 以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为 4-*O*-正丁基芍药苷。

化合物 **3**: 白色无定形粉末 (甲醇), mp 120~124 °C, 5%浓硫酸香草醛试剂显紫褐色。ESI-MS m/z : 650 $[M+NH_4]^+$, 分子式为 $C_{30}H_{32}O_{15}$ 。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 8.02 (2H, dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, H-2'', 6''), 7.60 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4''), 7.47 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3'', 5''), 7.06 (2H, s, H-2''', 6'''), 5.38 (1H, s, H-9), 4.70 (2H, s, H-8), 4.54 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.48 (2H, m, H-6'), 3.53 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-5'), 3.24~3.39 (3H, m, H-2', 3', 4'), 2.52 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-5), 2.45 (1H, dd, $J = 10.5, 7.2$ Hz, H-7 β), 1.92 (1H, d, $J = 12.6$ Hz, H-3 β), 1.75 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-7 α), 1.71 (1H, d, $J = 12.9$ Hz, H-3 α), 1.25 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 168.7 (C-7'', 7'''), 147.3 (C-3''', 5'''), 140.7 (C-4'''), 135.1 (C-4''), 132.0 (C-1''), 131.3 (C-2'', 6''), 130.3 (C-3'', 5''), 122.1 (C-1'''), 111.0 (C-2''', 6'''), 107.0 (C-4), 102.9 (C-9), 100.7 (C-1'), 90.0 (C-1), 87.9 (C-2), 78.6 (C-5'), 76.0 (C-3'), 75.7 (C-2'), 72.7 (C-6), 72.6 (C-4'), 65.4 (C-6'), 62.4 (C-8), 45.0 (C-3), 44.5 (C-5), 23.6 (C-7), 20.3 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为没食子酰基芍药苷。

化合物 **4**: 白色无定形粉末 (甲醇), 5%浓硫酸香草醛试剂显蓝色。ESI-MS m/z : 621 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{31}H_{34}O_{12}$ 。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 8.03 (4H, dd, $J = 8.0, 2.3$ Hz, H-2'', 6'', 2''', 6'''), 7.60 (2H, t, $J = 7.1$ Hz, H-4'', 4'''), 7.49 (4H, t, $J = 7.1$ Hz, H-3'', 5'', 3''', 5'''), 5.38 (1H, s, H-9), 4.70 (2H, s, H-8), 4.66 (1H, dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz, H-6'), 4.58 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.52 (1H, dd, $J = 12.0, 7.2$ Hz, H-6'), 3.61 (1H, m, H-5'), 3.34 (3H, s, -OCH₃), 3.25~3.38 (3H, m, H-2', 3', 4'), 2.52 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-5), 2.45 (1H, dd, $J = 12.0, 6.6$ Hz, H-7 β), 1.86 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-3 β), 1.71 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-7 α), 1.67 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-3 α), 1.24 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 167.6 (C-7'', 7'''), 134.4 (C-4'', 4'''), 131.3 (C-1'', 1'''), 130.5 (C-2'', 2''', 6'', 6'''), 129.6 (C-3'', 3''', 5'', 5'''), 106.2 (C-4), 102.2 (C-9), 100.0 (C-1'), 89.3 (C-1), 87.1 (C-2), 77.9 (C-3'), 75.2 (C-5'), 75.0 (C-2'), 72.1 (C-4'), 72.0 (C-6), 65.1 (C-6'), 61.6 (C-8), 49.0 (-OCH₃), 44.4 (C-5), 43.8 (C-3), 23.0 (C-7), 19.5 (C-10)。以上数据与文献报道

一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为 4-*O*-甲基苯甲酰基芍药苷。

化合物 **5**: 白色针晶 (甲醇), mp 154~155 °C, 5%浓硫酸香草醛试剂显紫红色。ESI-MS m/z : 585 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{30}H_{32}O_{12}$ 。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.04 (4H, dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, H-2'', 6'', 2''', 6'''), 7.62 (2H, m, H-4'', 4'''), 7.49 (4H, m, H-3'', 5'', 3''', 5'''), 4.74 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-8), 4.64 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-8), 4.62 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-6'), 4.55 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, 1'-H), 4.53 (1H, d, $J = 11.50$ Hz, H-6'), 3.98 (1H, dd, $J = 6.5, 5.0$ Hz, H-4), 3.57 (1H, m, H-5'), 3.33 (2H, m, H-3', 4'), 3.25 (1H, m, H-2'), 2.81 (1H, dd, $J = 10.0, 5.0$ Hz, H-5), 2.73 (1H, dd, $J = 10.5, 8.0$ Hz, H-7 β), 1.98 (1H, dd, $J = 16.0, 6.5$ Hz, H-3 β), 1.86 (1H, dd, $J = 16.0, 1.0$ Hz, H-3 α), 1.72 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-7 α), 1.37 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 178.1 (C-9), 167.6 (C-7''), 167.2 (C-7'''), 134.5 (C-4'', 3'''), 131.3 (C-2'', 1'''), 130.8 (C-3'', 2''', 4''', 6'''), 130.7 (C-6''), 129.8 (C-1''), 129.7 (C-5'', 5'''), 100.0 (C-1'), 93.4 (C-2), 86.9 (C-1), 76.3 (C-3'), 74.9 (C-5'), 73.4 (C-2'), 72.0 (C-4'), 68.4 (C-4), 68.3 (C-6'), 62.1 (C-8), 57.1 (C-6), 41.9 (C-5), 41.7 (C-3), 28.7 (C-7), 20.6 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为苯甲酰基芍药苷。

化合物 **6**: 白色针晶 (甲醇), mp 203~205 °C, 5%浓硫酸香草醛试剂显色由红转绿色。ESI-MS m/z : 480 $[M]^+$, 分子式为 $C_{23}H_{28}O_{11}$ 。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 8.03 (2H, dd, $J = 7.5, 1.2$ Hz, H-2'', 6''), 7.63 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4''), 7.52 (2H, t, $J = 6.9$ Hz, H-3'', 5''), 4.91 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, H-2), 4.78 (2H, s, H-9), 4.62 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-1'), 3.83 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6'), 3.67 (1H, dd, $J = 12.0, 5.1$ Hz, H-6'), 3.50 (1H, m, H-3'), 3.34 (2H, m, H-4', 5'), 3.19 (1H, t, $J = 8.7$ Hz, H-2'), 2.78 (1H, dd, $J = 4.8, 2.4$ Hz, H-5), 2.73 (1H, dd, $J = 13.8, 2.4$ Hz, H-6 β), 2.53 (2H, m, H-3), 2.19 (1H, dd, $J = 13.8, 4.8$ Hz, H-6 α), 1.49 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 219.1 (C-4), 135.2 (C-4''), 131.1 (C-2'', 6''), 130.4 (C-3'', 5''), 104.7 (C-8), 97.0 (C-1'), 87.2 (C-7), 82.2 (C-2), 80.6 (C-5'), 76.7 (C-2'), 75.3 (C-3'), 72.2 (C-4'), 64.3 (C-9), 62.9 (C-6'), 57.4 (C-1), 39.2 (C-5), 32.2 (C-6), 16.8 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为白芍苷 R₁。

化合物 **7**: 白色无定形粉末 (甲醇), 5%浓硫酸香草醛试剂显深蓝色。ESI-MS m/z : 559 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{27}H_{36}O_{11}$ 。 1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 8.04 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2'', 6''), 7.62 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4''), 7.48 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-3'', 5''), 5.19 (1H, s, H-9), 4.90, 4.72 (各 1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-8), 4.57 (1H, d, $J = 7.50$ Hz, H-1'), 3.87 (1H, dd, $J = 11.7, 2.4$ Hz, H-6'), 3.65 (2H, m, H-6', 1'''), 3.38 (1H, m, H-3'), 3.35 (2H, m, H-5', 1'''), 3.25 (3H, m, H-2', 4', 5), 3.00 (1H, m, H-7 β), 2.93 (1H, m, H-3 β), 2.50 (1H, d, $J = 18.1$ Hz, H-3 α), 2.18 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-7 α), 1.42 (3H, s, H-10), 1.37 (2H, m, H-2'''), 1.22 (2H, m, H-3'''), 0.80 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-4'''); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 209.4 (C-4), 167.9 (C-7''), 134.4 (C-4''), 131.2 (C-1''), 130.7 (C-2'', 6''), 129.6 (C-3'', 5''), 106.6 (C-9), 100.0 (C-1'), 88.6 (C-1), 87.3 (C-2), 78.1 (C-3', 5'), 75.1 (C-2'), 8 (C-4'), 69.2 (C-1'''), 65.3 (C-6), 64.0 (C-8), 62.9 (C-6'), 49.9 (C-3), 48.1 (C-5), 32.6 (C-2'''), 27.5 (C-7), 20.7 (C-10), 20.3 (C-3'''), 4.1 (C-4''')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为 9-*O*-butylpaeonidinanin。

化合物 **8**: 无色针晶 (甲醇), mp 112~116 °C。5%浓硫酸香草醛试剂由绿转黑色。ESI-MS m/z : 446 $[M]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{34}O_{10}$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.19 (1H, s, H-10), 4.33 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1', 1''), 1.26 (3H, s, H-8), 0.77 (3H, s, H-9)。 ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 136.4 (C-10), 120.0 (C-2), 103.4 (C-1''), 102.6 (C-1'), 76.5 (C-5'), 75.9 (C-3'), 73.0 (C-2'), 72.6 (C-2''), 70.5 (C-3''), 69.8 (C-4'), 67.9 (C-4''), 67.4 (C-6'), 64.9 (C-5''), 41.9 (C-1), 40.4 (C-5, 6), 25.9 (C-7), 25.4 (C-9), 23.3 (C-3), 21.6 (C-4), 18.5 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 (*Z*)-(1*S*, 5*R*)- β -pinen-10-yl β -vicianoside。

化合物 **9**: 无色针晶 (甲醇), mp 233~235 °C。ESI-MS m/z : 171 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_7H_6O_5$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.20 (1H, s, -COOH), 9.15 (2H, s, 3, 5-OH), 8.80 (1H, s, 4-OH), 6.91 (2H, s, H-2, 6); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 170.6 (-COOH), 146.3 (C-3, 5), 139.3 (C-4), 122.0 (C-1), 110.2 (C-2, 6)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **9** 为没食子酸。

化合物 **10**: 白色针晶 (甲醇), mp 205~208 °C。

ESI-MS m/z : 183 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_8H_8O_5$ 。 1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 7.05 (2H, s, H-2, 6), 3.81 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 170.0 (C-7), 146.9 (C-3, 5), 139.4 (C-4), 119.7 (C-1), 109.4 (C-2, 6), 52.1 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **10** 为没食子酸甲酯。

化合物 **11**: 白色结晶 (甲醇), mp 160~162 °C。ESI-MS m/z : 199 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_9H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.21 (3H, brs, 3, 4, 5-OH), 6.98 (2H, s, H-2, 6), 4.23 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-8), 1.29 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 165.9 (C-7), 145.6 (C-3, 5), 138.4 (C-4), 119.7 (C-1), 108.6 (C-2, 6), 60.1 (C-8), 14.3 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **11** 为没食子酸乙酯。

化合物 **12**: 无色针晶 (甲醇), mp 250~252 °C。ESI-MS m/z : 168 $[M]^+$, 分子式为 $C_8H_8O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (2H, dd, $J = 8.7, 1.7$ Hz, H-2, 6), 6.84 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 3.89 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 170.2 (C-7), 152.9 (C-4), 148.8 (C-3), 125.5 (C-6), 123.23 (C-1), 115.9 (C-2), 114.0 (C-5), 56.6 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为异香草酸。

化合物 **13**: 黄色针状结晶 (甲醇), mp 218~220 °C, 紫外灯下 (365 nm) 有亮黄色荧光。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.73 (1H, s, 6-OH), 7.98 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.25 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-8), 7.05 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-7), 7.03 (1H, s, H-5), 6.44 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为 6-羟基香豆素。

化合物 **14**: 白色无定形粉末 (甲醇), 5%浓硫酸香草醛试剂显蓝色。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.06 (1H, s, H-28), 5.21 (1H, s, H-12), 4.58 (2H, s, H-29), 4.14 (1H, d, $J = 6.00$ Hz, 3-H), 1.12 (3H, s, H-25), 0.99 (3H, s, H-27), 0.74 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.7 (C-28), 148.1 (C-20), 143.3 (C-13), 122.1 (C-12), 106.7 (C-29), 74.6 (C-4), 68.7 (C-28), 61.4 (C-28), 46.8 (C-28), 46.2 (C-9, 18), 45.8 (C-17), 41.4 (C-14), 41.0 (C-19), 38.8 (C-28), 37.7 (C-1), 37.2 (C-22), 35.9 (C-10), 31.9 (C-7), 29.4 (C-21), 27.1 (C-15), 26.0 (C-2), 25.6 (C-27), 22.8 (C-11), 22.7 (C-16), 17.2 (C-6), 17.1 (C-26), 15.1 (C-25)。以上数据与文献报道

一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为 3, 4, 23-trihydroxy-24, 30-dinorolean-12, 20(29)-dien-28-oic acid。

化合物 **15**: 红色针状结晶 (三氯甲烷), mp 191~192 °C, 5%浓硫酸香草醛试剂显橘红色。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 6.86 (1H, dd, *J* = 10.0, 3.2 Hz, H-12), 6.42 (1H, d, *J* = 10.1 Hz, H-11), 3.29 (1H, dd, *J* = 11.5, 4.5 Hz, H-3), 2.07 (1H, s, H-9), 2.04 (1H, m, H-7β), 1.96 (1H, d, *J* = 13.0 Hz, H-1α), 1.64~1.78 (4H, m, H-2, 6α, 7α), 1.50 (1H, m, H-6β), 1.21 (3H, s, H-30), 1.13 (1H, t, *J* = 9.80 Hz, H-1β), 1.03 (3H, s, H-28), 0.93 (3H, s, H-19), 0.90 (1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-5), 0.83 (3H, s, H-18), 0.80 (3H, s, H-29); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 181.0 (C-16), 151.7 (C-17), 141.3 (C-11), 120.4 (C-12), 78.6 (C-3), 56.0 (C-9), 54.8 (C-5), 50.7 (C-14), 39.9 (C-8), 38.9 (C-4), 38.1 (C-1), 37.1 (C-10), 33.3 (C-7), 27.7 (C-28), 26.7 (C-2), 19.4 (C-30), 18.9 (C-18), 18.2 (C-19), 17.9 (C-6), 15.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为 palbinone。

化合物 **16**: 白色针晶 (三氯甲烷), mp 158~160 °C, 5%浓硫酸香草醛试剂显蓝紫色。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 6.95 (1H, s, H-5), 4.85, 4.74 (各 1H, s, H-12), 2.42 (1H, dd, *J* = 18.0, 5.8 Hz, H-3eq), 2.19 (1H, m, H-2eq), 2.13 (1H, m, H-3ax), 1.87 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-6, 7), 1.76 (1H, dd, *J* = 13.0, 3.0 Hz, H-9), 1.70 (1H, m, H-8eq), 1.67 (3H, s, H-13), 1.46 (1H, m, H-8ax), 1.20 (1H, m, H-9), 1.10 (1H, m, H-2ax), 1.16 (1H, m, H-10), 0.94 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-15), 0.82 (1H, m, H-1); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 173.0 (C-14), 147.3 (C-11), 144.1 (C-5), 129.4 (C-4), 112.4 (C-12), 50.2 (C-6), 45.1 (C-1), 43.7 (C-7), 36.6 (C-10), 35.5 (C-9), 32.6 (C-8), 25.8 (C-2), 24.7 (C-3), 19.6 (C-15), 19.3 (C-13)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为 cadina-4, 11-dien-14-oic acid。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 冀兰鑫, 黄 浩, 李长志, 等. 赤芍药理作用的研究进展 [J]. 药物评价研究, 2010, 33(3): 233-236.
- [3] 中国科学院新疆生物土壤沙漠研究所. 新疆药用植物志 (第3册) [M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1984.
- [4] 宋兆辉, 王保德, 巴 杭, 等. 新疆芍药化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(8): 748-751.
- [5] Bi M J, Tang C Y, Yu H M, *et al.* Monoterpenes from *Paeonia sinjiangensis* inhibit the replication of hepatitis B virus [J]. *Rec Nat Prod*, 2013, 7(4): 346-350.
- [6] 朱克近, 王振中, 李 成, 等. 桂枝茯苓胶囊化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2011, 42(6): 1087-1089.
- [7] Ha do T, Ngoc T M, Lee I, *et al.* Inhibitors of aldose reductase and formation of advanced glycation end-products in *Moutan Cortex* (*Paeonia suffruticosa*) [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(8): 1465-1470.
- [8] 谭菁菁, 赵庆春, 杨 琳, 等. 白芍化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(8): 1245-1248.
- [9] Duan W J, Yang J Y, Chen L X, *et al.* Monoterpenes from *Paeonia albiflora* and their inhibitory activity on nitric oxide production by lipopolysaccharide-activated microglia [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(9): 1579-1584.
- [10] Yen P H, Kiem P V, Nhiem N X, *et al.* A new monoterpene glycoside from the roots of *Paeonia lactiflora* increases the differentiation of osteoblastic MC3T3-E1 cells [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(10): 1179-1185.
- [11] 张晓燕, 高嵩凯, 王金辉, 等. 白芍中的一种新的单萜苷 [J]. 药学学报, 2002, 37(9): 705-708.
- [12] Ding L Q, Zhao F, Chen L X, *et al.* New monoterpene glycosides from *Paeonia suffruticosa* Andrews and their inhibition on NO production in LPS-induced RAW 264. 7 cells [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2012, 22(23): 7243-7247.
- [13] Lang H Y, Li S Z, McCabe T, *et al.* A new monoterpene glycoside of *Paeonia lactiflora* [J]. *Planta Med*, 1984, 50(6): 501-504.
- [14] 杨 杰, 纪瑞峰, 王丽莉, 等. 落花生茎叶醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(2): 147-149.
- [15] 陈 艳, 张国刚, 毛德双, 等. 半枝莲的化学成分研究 (I) [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(1): 48-50.
- [16] Wu S H, Luo X D, Ma Y B, *et al.* A new 24, 30-dinortriterpenoid from *Paeonia delavayi* [J]. *Chin Chem Lett*, 2001, 12(4): 345-346.
- [17] 吴少华, 吴大刚, 陈有为, 等. 紫牡丹的化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(5): 648-651.
- [18] Wei H C, Ma S J, Wu C L. Sesquiterpenoids and cyclic bisbibenzyls from the liverwort *Reboulia hemisphaerica* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(1): 91-97.