

白芍中 1 个新的单萜苷化合物

颜月园, 刘 刚, 张馨予, 胡玉涛*

江苏联合职业技术学院连云港中医药分院, 江苏 连云港 222001

摘 要: 目的 对白芍进行化学成分研究。方法 综合应用多种现代色谱分离技术进行系统的分离和纯化, 根据化合物的理化性质和核磁共振波谱数据进行结构鉴定。结果 从白芍 65%乙醇提取物中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 (4S)-紫苏酸 α -L-阿拉伯糖基-(1'→6'')- β -D-葡萄糖苷 (1)、4,9-二羟基-8,10-去氢百里香酚-1-O- β -D-葡萄糖苷 (2)、大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷 (3)、白藜芦醇 (4)、苯甲酸葡萄糖苷 (5)、猫儿刺酚苷 A (6)、儿茶素 (7)、没食子酸甲酯 (8)、没食子酸乙酯 (9)、3-甲氧基没食子酸 (10)、1,2,3,4,6-O-五没食子酰葡萄糖苷 (11)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为紫苏酸苷; 化合物 2 和 5 为首次从芍药属植物中分离得到。

关键词: 芍药; 毛茛科; (4S)-紫苏酸 α -L-阿拉伯糖基-(1'→6'')- β -D-葡萄糖苷; 紫苏酸苷; 4,9-二羟基-8,10-去氢百里香酚-1-O- β -D-葡萄糖苷; 苯甲酸葡萄糖苷; 猫儿刺酚苷 A; 儿茶素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)23-5924-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.23.002

A new monoterpene glycoside compound from roots of *Paeonia lactiflora*

YAN Yue-yuan, LIU Gang, ZHANG Xin-yu, HU Yu-tao

Lianyungang TCM Branch of Jiangsu Union Technical Institute, Lianyungang 222001, China

Abstract: Objective To study the constituents from the roots of *Paeonia lactiflora*. **Methods** The chemical constituents were isolated by various chromatographic techniques and their structures were elucidated by physicochemical properties and NMR data. **Results** Eleven compounds were obtained and characterized as (4S)-perillic acid 6-O- α -L-arabinopyranosyl-(1'→6'')- β -D-glucopyranosyl (1), 4,9-dihydroxy-8,10-dehydrothymol-1-O- β -D-glucoside (2), emodin-8-O- β -D-glucoside (3), resveratrol (4), β -D-glucopyranosyl benzoate (5), ilexperphenoside A (6), catechol (7), methyl gallate (8), ethyl gallate (9), 3-methoxygallic acid (10), 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl- β -D-glucopyranoside (11). **Conclusion** Compound 1 is identified as a new compound, named perillic acid glycoside, compounds 2 and 5 are identified from the genus *Paeonia* for the first time.

Key words: *Paeonia lactiflora* Pall.; Ranunculaceae; (4S)-perillic acid 6-O- α -L-arabinopyranosyl-(1'→6'')- β -D-glucopyranosyl; perillic acid glycoside; 4,9-dihydroxy-8,10-dehydrothymol-1-O- β -D-glucoside; β -D-glucopyranosyl benzoate; ilexperphenoside A; catechol

白芍为毛茛科 (Ranunculaceae) 植物芍药 *Paeonia lactiflora* Pall. 的干燥根, 主产于安徽亳州、浙江杭州和四川中江等地, 其性苦、酸、微寒, 归肝、脾经, 具有养血调经、敛阴止汗、柔肝止痛、平抑肝阳等功效^[1]。白芍中的化学成分主要包括挥发油、单萜类、黄酮类、三萜类、鞣质和多糖等, 具有抗炎、抗肿瘤、抗病毒、抗氧化、保护心血管和抗菌等多方面药理活性。为进一步明确白芍中主

要化学成分及结构类型, 以期对白芍以及含白芍的中药复方的质量控制和药效学研究提供物质基础。本研究从白芍干燥根的 65%乙醇提取物中分离并鉴定了 11 个化合物, 分别为 (4S)-紫苏酸 α -L-阿拉伯糖基-(1'→6'')- β -D-葡萄糖苷 [(4S)-perillic acid 6-O- α -L-arabinopyranosyl-(1'→6'')- β -D-glucopyranosyl, 1]、4,9-二羟基-8,10-去氢百里香酚-1-O- β -D-葡萄糖苷 (4,9-dihydroxy-8,10-dehydrothymol-1-O- β -D-glucoside,

收稿日期: 2020-08-21

基金项目: 江苏省中医药局科技项目 (YB2017068)

作者简介: 颜月园 (1988—), 女, 江苏盐城人, 讲师, 硕士, 研究方向为中药及中药复方药效物质基础研究。E-mail: 369986399@qq.com

*通信作者 胡玉涛, 男, 硕士, 副教授, 研究方向为中药资源研究。E-mail: wenzhangtyx@163.com

2)、苯甲酸葡萄糖苷 (β -D-glucopyranosyl benzoate, 3)、白藜芦醇 (resveratrol, 4)、大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷 (emodin-8-O- β -D-glucoside, 5)、猫儿刺酚苷 A (ilexperphenoside A, 6)、儿茶素 (catechol, 7)、没食子酸甲酯 (methyl gallate, 8)、没食子酸乙酯 (ethyl gallate, 9)、3-甲氧基没食子酸 (3-methoxygallic acid, 10)、1,2,3,4,6-O-五没食子酰葡萄糖苷 (1,2,3,4,6-penta-O-galloyl- β -D-glucopyranoside, 11), 其中, 化合物 1 为新化合物, 化合物 2 和 5 为首次从芍药属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Brucker AVANCE 600 型核磁共振仪; Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪; Waters Smapt G2 mass spectrometer 高分辨质谱仪; Shimadzu 分析高效液相色谱 [Shimadzu LC-6AD series pump equipped with a UV detector]; Shimadzu 制备型高效液相色谱; P2000 旋光测定仪、FT/IR-480 plus 红外光谱仪 (KBr 压片)、JASCOV-550 紫外-可见光谱仪 (日本 Jasco 公司); 分析高效液相色谱柱为 Phenomenex Gemini (C₁₈, 250 mm×4.6 mm, 5 μ m), 制备高效液相色谱柱为 C₁₈ column (250 mm×20 mm, 5 μ m, Nacalai tesque Inc., Japan)。薄层硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); HP-20 大孔树脂 (Mitsubishi-Chemical, 日本); 反相 ODS 填料 (Merck 公司); SephadexLH-20 填料 (Amersham Biosciences 公司); Toyo-pearl HW-40 填料 (Toyo Soda MFG)。

白芍饮片 25 kg, 于 2017 年 9 月购自同仁堂药店 (连云港), 批号 170903, 由江苏联合职业技术学院连云港中医药分院胡玉涛副教授鉴定, 鉴定为毛茛科植物芍药 *P. lactiflora* Pall. 的干燥根白芍, 样品标本 (PL201709) 现保存于连云港中医药分院连云港市药物研发共性技术中心。

2 提取与分离

白芍饮片 25 kg, 用 10 倍量 65%乙醇加热回流提取, 提取 3 次, 每次 1.5 h, 合并提取液, 浓缩后得到总浸膏 3.8 kg, 用适量水溶解后经 HP-20 大孔吸附柱色谱, 水、50%乙醇和 95%乙醇梯度洗脱, 得到水洗脱部位 BS-1 (2.6 kg), 50%乙醇洗脱部位 BS-2 (660.2 g), 95%乙醇洗脱部位 BS-3 (311.0 g)。取 50%乙醇洗脱部分 BS-2 进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇-水 (100:0:0、95:5:0、90:10:0、85:15:0.1、80:20:0.1、70:30:0.1、60:40:0.1、50:50:0.1、0:100:0) 梯度洗脱得到共 10

个流分 Fr. 2A~2J。再经过硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱、半制备 HPLC 等方法分离纯化。从 Fr. 2C 得到化合物 4 (18.5 mg)、5 (33.4 mg)、8 (207.5 mg, t_R =16.3 min)、9 (2 430 mg)、10 (9.7 mg, t_R =22.1 min), 从 Fr. 2E 得到化合物 3 (59.5 mg, t_R =18.4 min)、6 (11.3 mg, t_R =16.7 min), 从 Fr. 2G 得到化合物 1 (15.2 mg, t_R =15.6 min)、2 (13.0 mg, t_R =14.6 min)、7 (15.2 mg, t_R =19.6 min)、11 (5 289 mg)。

3 结构鉴定

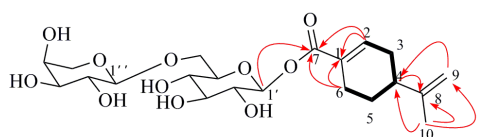
化合物 1: 白色无定型粉末。[α]_D²⁸-76.9 (*c* 0.5, CH₃OH), UV (CH₃OH) λ_{max} : 225 (3.99), 316 (2.97) nm, IR (KBr) ν_{max} : 3 435、1 037 cm⁻¹ 说明结构中存在羟基, 2 936 cm⁻¹ 说明结构中存在多个亚甲基, 1 814, 1 544, 1 239, 882 cm⁻¹ 说明结构中存在羰基和烯基。HR-ESI-MS 给出 m/z : 483.184 8 [M+Na]⁺ (计算值 483.184 2), 确定化合物分子式为 C₂₁H₃₂O₁₁, 计算不饱和度为 11。

化合物 1 的 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) 图谱中 (表 1) 可见 3 个烯烃质子信号 [δ_H 7.16 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-2), 4.79 (1H, t, J = 1.6 Hz, H-9), 4.76 (1H, brs, H-9)], 提示结构中存在 1 个末端双键。2 个糖端基质子信号 [δ_H 5.51 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 4.26 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-1'')], 通过与文献对比核磁数据^[2]以及酸水解和糖基衍生化实验结果提示结构中含有 D-葡萄糖和 L-阿拉伯糖, 结合糖端基质子信号耦合常数, 确定葡萄糖和阿拉伯糖的构型分别为 β -D 和 α -L。1 个甲基氢信号 δ_H 1.76 (3H, s, H₃-10), 以及若干亚甲基和次甲基氢信号。

¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) 谱共显示了 21 个碳信号, 除去葡萄糖基和阿拉伯糖基, 还剩余 10 个碳信号, 包括 1 个酯羰基 (δ_C 167.3)、4 个烯碳 (δ_C 150.2, 142.5, 130.5, 109.8)、1 个甲基 (δ_C 20.8)、1 个次甲基 (δ_C 41.4) 以及 3 个亚甲基 (δ_C 32.3, 28.2, 25.4)。¹H-¹H COSY 谱中可观察到相关峰 H-2/H₂-3/H-4/H₂-5/H₂-6, 结合 HMBC 谱远程相关峰 H-2/C-1、C-6、C-7 和 H₂-6/C-1、C-2、C-7 归属六元环连接羰基的结构片段。此外, 甲基 H₃-10 和末端双键 H₂-9 分别与 C-4 和 C-8 相关, 提示 C-4 位具有异丙烯基取代。在 HMBC 谱可见远程相关峰 H₂-6'/C-1'', H-1''/C-6' 提示阿拉伯糖残基和葡萄糖残基为 1→6 连接, 远程相关峰 H-1'/C-7, 提示糖基片段与 C-7 位的酰基直接相连, 从而确定了 1 的平面结构 (图 1)。

表 1 化合物 1 的核磁数据 (600/150 MHz, CD₃OD)Table 1 NMR spectroscopic data of compound 1 (600/150 MHz, CD₃OD)

碳位	δ_C	δ_H	碳位	δ_C	δ_H
1	130.5		1'	95.7	5.51 (d, $J = 8.0$ Hz)
2	142.5	7.16 (t, $J = 3.6$ Hz)	2'	73.9	3.39 (m)
3	32.3	2.38 (d, $J = 18.4$ Hz), 2.18 (m)	3'	77.6	3.55 (m)
4	41.4	2.20 (m)	4'	71.7	3.42 (m)
5	28.2	1.90 (d, $J = 14.7$ Hz), 1.51 (ddt, $J = 16.3, 11.0, 5.2$ Hz)	5'	77.8	3.43 (m)
6	25.4	2.48 (t, $J = 19.1$ Hz), 2.25 (m)	6'	69.1	4.09 (dd, $J = 11.2, 2.2$ Hz), 3.72 (dd, $J = 11.2, 5.3$ Hz)
7	167.3		1''	104.8	4.26 (d, $J = 6.8$ Hz)
8	150.2		2''	72.4	3.58 (m)
9	109.8	4.79 (t, $J = 1.6$ Hz); 4.76 (brs)	3''	74.2	3.52 (m)
10	20.8	1.76 (s)	4''	69.5	3.79 (q, $J = 2.8$ Hz)
			5''	66.7	3.85 (dd, $J = 12.5, 3.2$ Hz), 3.52 (m)

图 1 化合物 1 的主要 HMBC (→) 和 ¹H-¹H COSY (—) 相关Fig. 1 Key HMBC (→) and ¹H-¹H COSY (—) correlations of compound 1

将化合物 1 进行酸水解 (化合物 1~2 mg, 加入 2 mol/L 盐酸 2 mL, 90 °C 下水浴反应 2 h, 反应结束后, 加等体积醋酸乙酯萃取 2 遍, 得到醋酸乙酯层, 蒸干分离纯化得到苷元部分 1a (图 2)。1a 测得的 $[\alpha]_{28}^D + 69.5$ (c 0.5, CHCl₃)与文献报道的 4S 构型一致^[3-5]。经过 SciFinder Scholar 网络检索, 未发现相关报道, 表明化合物 1 为 1 个新的单萜苷类化合物, 为 (4S)-紫苏酸 α -L-阿拉伯糖基-(1'→6'')- β -D-葡萄糖苷, 命名为紫苏酸苷。

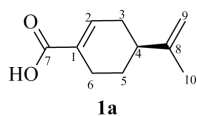


图 2 (4S)-紫苏酸的结构

Fig. 2 Structure of (4S)-perillic acid

化合物 2: 白色粉末, HR-ESI-MS (Positive) 给出 m/z : 365.121 3 [$M+Na$]⁺ (计算值为 365.121 2), 确定分子式为 C₁₆H₂₂O₈, 计算不饱和度为 6。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.97 (1H, s, H-2), 6.62 (1H, s, H-5), 5.30 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, 10-Ha), 5.08 (1H, dt, $J = 2.0, 1.2$ Hz, 10-Hb), 4.77 (1H, d, $J =$

7.7 Hz, H-1'), 3.40 (1H, m, H-2'), 3.42 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-3'), 3.30 (1H, overlapped, H-4'), 3.37 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-5'), 3.87 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6'a), 3.67 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-6'b), 2.16 (3H, s, 7-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-1), 120.0 (C-2), 126.0 (C-3), 151.6 (C-4), 117.0 (C-5), 149.9 (C-6), 16.2 (C-7), 130.0 (C-8), 65.7 (C-9), 113.8 (C-10), 103.8 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.6 (C-6')。氢谱、碳谱数据与文献报道的数据一致^[6], 故鉴定化合物 2 为 4,9-二羟基-8,10-去氢百里香酚-1-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 3: 淡黄色粉末, HR-ESI-MS (Positive) 给出 m/z : 455.095 6 [$M+Na$]⁺ (计算值为 455.095 4), 确定分子式为 C₂₁H₂₀O₁₀。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.18 (1H, s, 1-OH), 7.46 (1H, s, H-4), 7.28 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5), 7.16 (1H, s, H-2), 7.00 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-7), 5.05 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.17~3.75 (6H, m, H-2'~6'), 2.40 (3H, s, 11-CH₃)。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 161.7 (C-1), 124.2 (C-2), 146.9 (C-3), 119.3 (C-4), 132.1 (C-4a), 108.3 (C-5), 164.3 (C-6), 108.3 (C-7), 161.1 (C-8), 113.3 (C-8a), 186.4 (C-9), 114.5 (C-9a), 182.1 (C-10), 136.5 (C-10a), 21.4 (C-11), 100.8 (C-1'), 73.3 (C-2'), 76.4 (C-3'), 69.4 (C-4'), 77.4 (C-5'), 60.6 (C-6')。氢谱、碳谱数据与文献报道的数据一致^[7], 故鉴定化合物 3 为大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 4: 白色粉末, HR-ESI-MS (Positive) 给出 m/z : 229.086 2 [$M+H$]⁺ (计算值为 229.086 5),

确定分子式为 $C_{14}H_{12}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.34 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 6.44 (2H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2', 6'), 6.14 (1H, s, H-4'), 6.95 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-b), 6.79 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-a)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 130.4 (C-1), 129.4 (C-2, 6), 116.5 (C-3, 5), 158.4 (C-4), 141.3 (C-1'), 105.8 (C-2', 6'), 159.7 (C-3', 5'), 102.7 (C-4'), 127.0 (C-a), 128.8 (C-b)。氢谱、碳谱数据与文献报道的数据一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为白藜芦醇。

化合物 **5**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS (Positive) 给出 m/z : 307.079 1 $[M+Na]^+$ (计算值为 307.079 4), 确定分子式为 $C_{13}H_{16}O_7$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.10 (2H, dd, $J = 8.3, 1.4$ Hz, H-2, 6), 7.64 (1H, m, H-4), 7.50 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-3, 5), 5.73 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.50 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2'), 3.43 (1H, m, H-3'), 3.54 (1H, m, H-4'), 3.46 (1H, m, H-5'), 3.87 (1H, dd, $J = 12.2, 2.3$ Hz, H-6'a), 3.70 (1H, dd, $J = 12.2, 4.9$ Hz, H-6'b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 130.8 (C-1), 130.9 (C-2, 6), 129.6 (C-3, 5), 134.7 (C-4), 166.8 (7-COOH), 96.3 (C-1'), 74.1 (C-2'), 78.9 (C-3'), 71.1 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.3 (C-6')。氢谱、碳谱数据与文献报道的数据一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为苯甲酸葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色无定型粉末, HR-ESI-MS (Positive) 给出 m/z : 481.166 5 $[M+Na]^+$ (计算值为 481.168 6), 确定分子式为 $C_{21}H_{30}O_{11}$, 计算不饱和度为 7。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.09 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6), 6.97 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-3), 6.89 (1H, dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, H-5), 6.32 (1H, dd, $J = 15.7, 2.0$ Hz, H-7), 6.16 (1H, dd, $J = 15.7, 6.7$ Hz, H-8), 4.86 (1H, dd, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 4.29 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-1''), 3.85 (3H, s, 2-OCH₃), 1.83 (3H, dd, $J = 6.7, 1.5$ Hz, 9-CH₃)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 146.8 (C-1), 150.8 (C-2), 110.9 (C-3), 134.7 (C-4), 120.2 (C-5), 118.2 (C-6), 131.8 (C-7), 125.3 (C-8), 18.5 (C-9), 102.5 (C-1'), 74.9 (C-2'), 77.6 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.4 (C-5'), 69.2 (C-6'), 104.8 (C-1''), 72.4 (C-2''), 74.1 (C-3''), 69.5 (C-4''), 66.7 (C-5''), 56.7 (2-OCH₃)。氢谱、碳谱数据与文献报道的数据一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为猫儿刺酚苷 A。

化合物 **7**: 黄色无定型粉末, HR-ESI-MS (Positive) 给出 m/z : 291.087 9 $[M+H]^+$ (计算值为

291.086 9), 确定分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.84 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.72 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-5'), 5.93 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.85 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 4.56 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2), 3.97 (1H, m, H-3), 2.85 (1H, dd, $J = 16.1, 5.4$ Hz, H-4a), 2.51 (1H, dd, $J = 16.1, 8.2$ Hz, H-4b)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 82.9 (C-2), 68.8 (C-3), 28.5 (C-4), 157.6 (C-5), 96.3 (C-6), 157.8 (C-7), 95.5 (C-8), 156.9 (C-9), 100.8 (C-10), 132.2 (C-1'), 115.2 (C-2'), 146.2 (C-3', 4'), 116.1 (C-5'), 120.0 (C-6')。氢谱、碳谱数据与文献报道的数据一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为儿茶素。

化合物 **8**: 白色粉末, HR-ESI-MS (Positive) 给出 m/z : 207.027 6 $[M+Na]^+$ (计算值为 207.026 9), 确定分子式为 $C_8H_8O_5$, 计算其不饱和度为 5。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.04 (2H, s, H-2, 6), 3.81 (3H, s, 7-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 121.5 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 146.5 (C-3, 5), 139.7 (C-4), 169.0 (C-7), 52.3 (C-7-OCH₃)。氢谱、碳谱数据与文献报道的数据一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为没食子酸甲酯。

化合物 **9**: 白色粉末, HR-ESI-MS (Positive) 给出 m/z : 199.060 7 $[M+H]^+$ (计算值为 199.060 6), 确定分子式为 $C_9H_{10}O_5$, 计算其不饱和度为 5。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.04 (2H, s, H-2, 6), 4.26 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, 8-OCH₂-), 1.33 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, 9-CH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 121.8 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 146.5 (C-3, 5), 139.7 (C-4), 170.5 (C-7), 61.7 (8-OCH₂-), 14.6 (9-CH₃)。氢谱、碳谱数据与文献报道的数据一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为没食子酸乙酯。

化合物 **10**: 白色粉末, HRESIMS (Positive) 给出 m/z : 185.044 9 $[M+H]^+$ (计算值为 185.045 0), 确定分子式为 $C_8H_8O_5$, 计算其不饱和度为 5。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 122.1 (C-1), 106.3 (C-2), 149.1 (C-3), 140.4 (C-4), 146.2 (C-5), 112.2 (C-6), 168.5 (C-7), 56.6 (3-OCH₃)。氢谱、碳谱数据与文献报道的数据一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 3-甲氧基没食子酸。

化合物 **11**: 白色粉末, HR-ESI-MS (Positive)

给出 m/z : 963.104 5 $[M+Na]^+$ (计算值为 963.108 0), 确定分子式为 $C_{41}H_{32}O_{26}$, 计算其不饱和度为 26。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.11 (2H, s, H-2', 6'), 7.05 (2H, s, H-2'', 6''), 6.97 (2H, s, H-2''', 6'''), 6.94 (2H, s, H-2''', 6'''), 6.89 (2H, s, H-2''', 6'''), 6.24 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-1)。其 TLC 行为与 1,2,3,4,6-*O*-五没食子酰葡萄糖苷对照品一致, 以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 1,2,3,4,6-*O*-五没食子酰葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] Chen S N, Fabricant D S, Lu Z Z, *et al.* Cimiracemosides I-P, new 9, 19-cyclolanostane triterpene glycosides from *Cimicifuga racemosa* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(10): 1391-1397.
- [3] Miyazawa M, Ohsawa M. Biotransformation of α -terpineol by the larvae of common cutworm (*Spodoptera litura*) [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(17): 4916-4918.
- [4] Fujita T, Nakayama M. Monoterpene glucosides and other constituents from *Perilla frutescens* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(6): 1545-1548.
- [5] Pérez-Bonilla M, Salido S, van Beek T A, *et al.* Radical-scavenging compounds from olive tree (*Olea europaea* L.) wood [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(1): 144-151.
- [6] 刘 普, 卢宗元, 邓瑞雪, 等. 凤丹籽饼粕中一个新单萜苷 [J]. 中国药学杂志, 2014, 49(5): 360-362.
- [7] Lin L C, Peng C Y, Wang H S, *et al.* Reinvestigation of the chemical constituents of *Eurycoma longifolia* [J]. *Chin Pharm J*, 2001, 53(2): 97-106.
- [8] Wang L Q, Zhao Y X, Hu J M, *et al.* ChemInform abstract: Stilbene derivatives from *Gnetum montanum* Markgr. f. *megalocarpum* Markgr [J]. *Chem Inform*, 2008, doi: 10.1002/chin.200823200.
- [9] 轧 霁, 张 晓, 叶文才, 等. 广东桑种子的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2006, 37(4): 301-303.
- [10] Xie G B, Niu F, Wang X J, *et al.* Chemical constituents from the leaves of *Ilex pernyi* [J]. *Acta Pharm Sin*, 2008, 43(1): 60-62.
- [11] 杨 金, 羊晓东, 杨 姝, 等. 厚叶算盘子中黄烷醇类成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(7): 593-596.
- [12] 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.
- [13] 周媛媛, 刘雨新, 蒋艳秋, 等. 青龙衣抗肿瘤有效部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(17): 2979-2983.
- [14] 张 翠, 刘占云, 於洪建, 等. 黑豆种皮的酚酸类成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(24): 3440-3443.
- [15] Zhang Y J, DeWitt D, Murugesan S, *et al.* Novel lipid-peroxidation-and cyclooxygenase-inhibitory tannins from *Picrorhiza kurroa* seeds [J]. *Chem Biodivers*, 2004, 1(3): 426-441.