

川赤芍的化学成分分离鉴定

亓超^{1,2}, 郑重飞², 李莹², 崔雪^{1,2}, 姚庆强^{2*}

(1. 济南大学, 山东省医学科学院 医学与生命科学学院, 济南 250200;

2. 山东省医学科学院 药物研究所, 国家卫生部生物技术药物重点实验室,
山东省罕见病重点实验室, 济南 250062)

[摘要] 目的: 研究川赤芍的化学成分。方法: 取川赤芍(30 kg), 用95%乙醇回流提取4次, 提取液过滤后合并, 减压浓缩得浸膏, 将浸膏加水混悬后依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取, 得到相应的5个部位, 石油醚部分、二氯甲烷部分、乙酸乙酯部分、正丁醇部分和水部分。各部位分别采用硅胶, Sephadex LH-20, ODS柱色谱及中压制备液相, 高压制备液相等方法对其进行分离纯化, 得到的化合物用红外、质谱、核磁共振谱等波谱技术进行鉴定。结果: 从川赤芍中分离纯化得到16个化合物, 分别鉴定为(1*S*, 5*R*, 6*R*)-1, 8-dihydroxypin-2-en-4-one (**1**), (2-hydroxyl)-phenyl-methyl- β -*D*-xylopyranoside (**2**), flufuran (**3**), 6'-*O*-vanillylpaeoniflorin (**4**), 2, 5-二羟基肉桂酸甲酯(**5**), (1*S*, 2*S*, 5*R*, 6*R*)-1, 8-dihydroxypin-4-one (**6**), palbinone (**7**), 4-*O*-甲基芍药苷(**8**), 4-*O*-乙基芍药苷(**9**), 苯甲酰氧化芍药苷(**10**), 苯甲酸(**11**), 没食子酸(**12**), 没食子酸甲酯(**13**), 没食子酸乙酯(**14**), β -谷甾醇(**15**), 1, 2, 3, 4, 6-*O*-五没食子酰葡萄糖(**16**)。结论: 其中, 化合物**1, 2**为新的天然化合物, 化合物**3**为首次从芍药属中分离得到, 化合物**4~7**为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 芍药属; 川赤芍; 化学成分; 单萜类; 蒽烷; (1*S*, 5*R*, 6*R*)-1, 8-dihydroxypin-2-en-4-one; (2-hydroxyl)-phenyl-methyl- β -*D*-xylopyranoside

[中图分类号] R284. 2; R289; R22; R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2020)06-0152-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20200617

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20191213.1501.002.html>

[网络出版时间] 2019-12-16 08:48

Isolation and Identification of Chemical Constituents from *Paeonia veitchii*

QI Chao^{1,2}, ZHENG Zhong-fei², LI Ying², CUI Xue^{1,2}, YAO Qing-qiang^{2*}

(1. School of Medicine and Life Sciences, University of Jinan-Shandong Academy of
Medical Sciences, Jinan 250200, China;

2. Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Key Laboratory for Biotech-Drugs
Ministry of Health, Key Laboratory for Rare & Uncommon Diseases of Shandong Province, Jinan 250062, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical constituents from *Paeonia veitchii*. **Method:** *P. veitchii* samples (30 kg) were extracted with 95% ethanol for four times and then filtrated, and the combined filtrates were concentrated under vacuum to get the extracts. After suspension with water, exaction was conducted with petroleum ether, dichloromethane, ethyl acetate, *n*-butanol and water successively to obtain five corresponding fractions. The compounds were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, ODS column chromatography and prep-HPLC, and the structures of these compounds were determined by such spectrum technologies as infrared spectroscopy (IR), mass spectroscopy (MS), and nuclear magnetic resonance (NMR). **Result:** Sixteen compounds were isolated and their structures were identified as follows (1*S*, 5*R*, 6*R*)-1, 8-

[收稿日期] 20190920(010)

[基金项目] 山东省创新公共服务平台项目(2018JGX113);山东省医学科学院创新工程项目

[第一作者] 亓超, 在读硕士, 从事天然药物化学研究, E-mail: 554836011@qq.com

[通信作者] *姚庆强, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事天然药物化学研究, Tel: 0531-82595867, E-mail: yao_imm@163.com

dihydroxypin-2-en-4-one (1), (2-hydroxyl)-phenyl-methyl- β -D-xylopyranoside (2), flufuran (3), 6'-O-vanillylpaconiflorin (4), methyl 2, 5-dihydroxycinnamate (5), (1S, 2S, 5R, 6R)-1, 8-dihydroxypin-4-one (6), palbinone (7), 4-O-methylpaconiflorin (8), 4-O-ethylpaconiflorin (9), benzoyloxypaconiflorin (10), benzoic acid (11), gallic acid (12), methyl gallate (13), ethyl gallate (14), β -sitosterol (15), and 1, 2, 3, 4, 6-penta-O-galloyl- β -D-glucopyranose (16). **Conclusion:** Compounds 1, 2 were new natural compounds; compound 3 was isolated from genus *Paeonia* for the first time, and compounds 4-7 were isolated from this plant for the first time.

[**Key words**] *Paeonia*; *Paeonia veitchii*; chemical constituents; monoterpenoids; pinane; (1S, 5R, 6R)-1, 8-dihydroxypin-2-en-4-one; (2-hydroxyl)-phenyl-methyl- β -D-xylopyranoside

毛茛科芍药属植物川赤芍为多年生草本,主要分布于四川、云南、贵州等地。气味酸,味微苦,性微寒,有清热凉血、散瘀镇痛之功效^[1],用药历史悠久,始载于《神农本草经》。现代研究表明,川赤芍的化学成分主要有萜类及其苷、黄酮类及其苷、挥发油类等,药理活性主要有保肝^[2]、抗肿瘤、神经保护、心脏保护、抗血栓、抗氧化^[3]、抗内毒素等^[4],其对心血管系统、神经系统及血液系统等疾病均有良好的临床治疗效果。研究人员对同属其他植物的研究较多,而对川赤芍的研究相对较少,所以本实验对川赤芍开展深入研究,充分了解其化学成分,为进一步研究其药用价值奠定基础。从其 95% 乙醇提取物中分离纯化得到 16 个化合物,分别鉴定为 (1S, 5R, 6R)-1, 8-dihydroxypin-2-en-4-one (1), (2-hydroxyl)-phenyl-methyl- β -D-xylopyranoside (2), flufuran (3), 6'-O-vanillylpaconiflorin (4), 2,5-二羟基肉桂酸甲酯 (5), (1S, 2S, 5R, 6R)-1, 8-dihydroxypin-4-one (6), palbinone (7), 4-O-甲基芍药苷 (8), 4-O-乙基芍药苷 (9), 苯甲酰氧化芍药苷 (10), 苯甲酸 (11), 没食子酸 (12), 没食子酸甲酯 (13), 没食子酸乙酯 (14), β -谷甾醇 (15), 1,2,3,4,6-O-五没食子酰葡萄糖 (16)。其中,化合物 1, 2 为新的天然化合物,化合物 3 为首次从芍药属中分离得到,化合物 4~7 为首次从该植物中分离得到。

1 材料

Avance 600 型核磁共振仪 (TMS 内标, 瑞士 Bruker 公司); X500 QTOF 型高分辨质谱 (美国 AB Sciex 公司); 6700FT-TR NXR FT-RAMAN 型傅里叶变换红外/拉曼联用光谱仪 (美国 Nicolet 公司); UltiMate 3000 型高效液相色谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司); LC-20AR 型制备液相色谱仪 (日本 Shimadzu 公司); 制备色谱柱 ODS-A (20 mm \times 250 mm, 5 μ m), ODS 柱色谱填料 (ODS-A-HG, 50 μ m) (YMC 公司); 柱色谱硅胶 (60~100, 200~300,

300~400 目, 青岛海洋化工有限公司); 薄层色谱硅胶 GF254 (烟台市化学工业研究所); LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20, 40~63 μ m, 德国 Merck 公司)。制备 HPLC 所用甲醇 (色谱纯, 美国 Tedia 公司); 其他试剂均为分析纯, 购自天津市富宇精细化工有限公司。

川赤芍采自四川省, 经成都医学院钟义祥副教授鉴定为毛茛科芍药属植物川赤芍 *Paeonia veitchii*。

2 提取与分离

取川赤芍 30 kg, 粉碎成粉末用 95% 乙醇回流提取 4 次, 过滤后合并提取液, 减压浓缩得浸膏 5.8 kg, 加水混悬后依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 减压浓缩得到 5 个部位分别为石油醚部分 (Fr. A, 235 g), 二氯甲烷部分 (Fr. B, 300 g), 乙酸乙酯部分 (Fr. C, 1 500 g), 正丁醇部分 (Fr. D, 1 500 g), 水部分 (Fr. E, 1 000 g)。Fr. B 经中压制备液相, 以甲醇-水系统 (0:100~10:90~30:70~50:50~75:25~100:0) 梯度洗脱, 得到 5 个组分 Fr. B-1~Fr. B-5, Fr. B-2 经高效制备液相色谱用甲醇-水 (40:60) 得到化合物 11 (235 mg), Fr. B-4 经高效制备液相色谱用甲醇-水 (65:35) 得到化合物 7 (35 mg), Fr. B-5 经 60~100 目硅胶拌样, 300~400 目硅胶装柱, 以石油醚-二氯甲烷系统 (100:0~100:1~100:4~100:10~100:20~100:30~100:100~0:100) 梯度洗脱, 得到 10 个组分 Fr. B-5-1~Fr. B-5-10, Fr. B-5-8 重结晶得到化合物 15 (35 mg)。Fr. C 经 60~100 目硅胶拌样, 200~300 目硅胶装柱, 以二氯甲烷-甲醇系统 (100:0~100:1~100:2~100:4~100:6~100:10~100:20~100:30~100:100~0:100) 梯度洗脱, 得到 15 个组分 Fr. C-1~Fr. C-15, Fr. C-6 经 60~100 目硅胶拌样, 300~400 目硅胶装柱, 以二氯甲烷-甲醇系统 (100:0~100:1~100:2~100:5~100:10~100:20~0:100) 梯度洗脱, 得到 12 个组分 Fr. C-6-1~

Fr. C-6-12, Fr. C-6-4 经高效制备液相色谱用甲醇-水 (40:60) 得到化合物 **5** (70 mg), Fr. C-7 经 60 ~ 100 目硅胶拌样, 300 ~ 400 目硅胶装柱, 以二氯甲烷-甲醇系统 (100:0 ~ 100:1 ~ 100:3 ~ 100:5 ~ 100:7 ~ 100:10 ~ 100:15 ~ 100:25 ~ 0:100) 梯度洗脱, 得到 11 个组分 Fr. C-7-1 ~ Fr. C-7-11, Fr. C-7-3 经高效制备液相色谱用甲醇-水 (30:70) 得到化合物 **1** (10 mg), 化合物 **6** (350 mg), Fr. C-10 经 60 ~ 100 目硅胶拌样, 200 ~ 300 目硅胶装柱, 以二氯甲烷-甲醇系统 (100:0 ~ 100:3 ~ 100:5 ~ 100:7 ~ 100:10 ~ 100:15 ~ 100:100 ~ 0:100) 梯度洗脱, 得到 20 个组分 Fr. C-10-1 ~ Fr. C-10-20, Fr. C-10-12 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离后得到化合物 **12** (50 mg), Fr. C-10-7 经中压制备液相分离得到 Fr. C-10-7-1 ~ Fr. C-10-7-18, Fr. C-10-7-3 经高效制备液相色谱用甲醇-水 (30:70) 得到化合物 **2** (130 mg), Fr. C-10-7-10 经高效制备液相色谱用甲醇-水 (45:55) 得到化合物 **13** (60 mg), 化合物 **14** (30 mg), Fr. C-10-7-14 经高效制备液相色谱用甲醇-水 (55:45) 得到化合物 **4** (35 mg), 化合物 **10** (15 mg), 化合物 **8** (80 mg), 化合物 **9** (15 mg), Fr. C-12 经 60 ~ 100 目硅胶拌样, 300 ~ 400 目硅胶装柱, 以二氯甲烷-甲醇系统 (100:0 ~ 100:5 ~ 100:10 ~ 100:20 ~ 100:50 ~ 0:100) 梯度洗脱, 得到 10 个组分 Fr. C-12-1 ~ Fr. C-12-10, Fr. C-12-6 经高效制备液相色谱用甲醇-水 (50:50) 得到化合物 **3** (5 mg), Fr. C-13 经中压制备液相分离得到 Fr. C-13-1 ~ Fr. C-13-10, Fr. C-13-6 经高效制备液相色谱用甲醇-水 (35:65) 得到化合物 **16** (1 390 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 淡黄色油状 (甲醇), ESI-MS m/z 183 $[M + H]^+$, 相对分子质量为 182。IR (KBr) ν_{\max} : 3 314, 2 972, 1 658, 1 375, 1 226 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.69 (1H, m, H-3), 4.09 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-8a), 3.78 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-8b), 2.87 (1H, dd, $J = 9.1, 6.7$ Hz, H-7b), 2.72 (1H, dd, $J = 6.7, 2.5$ Hz, H-5), 2.42 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-7a), 2.02 (3H, d, $J = 1.4$ Hz, H-10), 1.09 (3H, s, H-9)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 205.7 (C-4), 176.3 (C-2), 121.6 (C-3), 79.6 (C-1), 66.3 (C-8), 64.6 (C-6), 49.3 (C-7), 49.1 (C-5), 18.8 (C-10), 16.1 (C-9)。经 Science Finder 检索, 化合物 **1** 在文献 [5-6] 中通过水解得到, 本研究中其作为一个天然产物首次从植物资源中分离得到, 为新的天然化合

物, 结构鉴定为 (1S, 5R, 6R)-1, 8-dihydroxypin-2-en-4-one。

化合物 **2** 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z 279 $[M + Na]^+$, 相对分子质量为 256。IR (KBr) ν_{\max} : 3 378, 1 611 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.31 (1H, dd, $J = 7.5, 1.4$ Hz, H-6'), 7.12 (1H, td, $J = 7.9, 1.7$ Hz, H-4'), 6.81 (1H, dd, $J = 7.4, 1.0$ Hz, H-5'), 6.79 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3'), 4.86 (1H, d, $J = 11.7$ Hz, H-7'a), 4.67 (1H, d, $J = 11.9$ Hz, H-7'b), 4.36 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-1), 3.91 (1H, dd, $J = 12.4, 3.5$ Hz, H-2), 3.82 (1H, m, H-4), 3.63 (1H, dd, $J = 8.6, 6.7$ Hz, H-3), 3.55 (2H, m, H-5)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 156.7 (C-2'), 131.0 (C-6'), 130.2 (C-4'), 125.3 (C-1'), 120.6 (C-5'), 116.4 (C-3'), 104.0 (C-1), 74.3 (C-3), 72.5 (C-2), 69.5 (C-4), 67.7 (C-5), 66.7 (C-7')。经 Science Finder 检索, 化合物 **2** 在文献 [7] 中通过生物合成得到, 本研究中其作为一个天然产物首次从植物资源中分离得到, 为新的天然化合物, 结构鉴定为 (2-hydroxyl)-phenyl-methyl- β -D-xylopyranoside。

化合物 **3** 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z 143 $[M + H]^+$, 相对分子质量为 142。IR (KBr) ν_{\max} : 3 151, 1 655, 1 603, 1 469, 1 435 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.95 (1H, s, H-2), 6.50 (1H, s, H-4), 4.41 (2H, s, H-7)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 177.0 (C-6), 170.6 (C-5), 147.6 (C-3), 141.1 (C-2), 110.9 (C-4), 61.3 (C-7)。以上数据与文献 [8] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为 flufuran。

化合物 **4** 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z 653 $[M + Na]^+$, 相对分子质量为 630。IR (KBr) ν_{\max} : 3 285, 1 695, 1 599 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.03 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2'', H-6''), 7.60 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4''), 7.58 (1H, dd, $J = 8.6, 2.0$ Hz, H-6'''), 7.55 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'''), 7.47 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-3'', 5''), 6.84 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5'''), 5.39 (1H, s, H-9), 4.71 (2H, s, H-8), 4.59 (1H, dd, $J = 11.9, 2.0$ Hz, H-6'a), 4.57 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-1'), 4.44 (1H, dd, $J = 11.8, 7.4$ Hz, H-6'b), 3.88 (3H, s, OCH_3), 3.58 (1H, m, H-5'), 3.37 (1H, t, $J = 8.9$ Hz, H-3'), 3.31 (1H, t, $J = 9.3$ Hz, H-4'), 3.25 (1H, dd, $J = 9.1, 7.8$ Hz, H-2'), 2.52 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-5), 2.48 (1H, dd, $J = 10.5, 7.2$ Hz, H-7a), 1.89 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-3a), 1.75 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-7b), 1.71 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-

3b), 1.27 (3H, s, H-10)。¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 168.1 (C-7^{'''}), 167.9 (C-7^{''}), 153.2 (C-4^{'''}), 149.0 (C-3^{'''}), 134.5 (C-4^{''}), 131.3 (C-1^{'''}), 130.8 (C-2^{''}, C-6^{''}), 129.8 (C-3^{''}, C-5^{''}), 125.3 (C-6^{'''}), 122.5 (C-1^{'''}), 116.2 (C-5^{'''}), 113.7 (C-2^{'''}), 106.4 (C-4), 102.4 (C-9), 100.2 (C-1[']), 89.3 (C-1), 87.3 (C-2), 78.0 (C-3[']), 75.5 (C-5[']), 75.1 (C-2[']), 72.3 (C-4[']), 72.1 (C-6), 65.1 (C-6[']), 61.7 (C-8), 56.7 (OCH₃), 44.6 (C-3), 44.0 (C-5), 23.3 (C-7), 19.7 (C-10)。以上数据与文献[9]报道基本一致,故鉴定化合物 4 为 6'-*O*-vanillylpaeoniflorin。

化合物 5 黄色粉末(甲醇),ESI-MS *m/z* 217 [M + Na]⁺, 相对分子质量为 194。IR (KBr) *v*_{max}: 3 323, 3 050, 1 679, 1 623 cm⁻¹。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 7.93 (1H, d, *J* = 16.1 Hz, H-7), 6.91 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 6.71 (1H, dd, *J* = 8.7, 2.4 Hz, H-4), 6.69 (1H, dd, *J* = 8.7, 0.8 Hz, H-3), 6.49 (1H, d, *J* = 16.1 Hz, H-8), 3.77 (3H, s, OCH₃)。 ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 170.0 (C-9), 151.6 (C-5), 151.4 (C-2), 142.3 (C-7), 123.0 (C-8), 120.4 (C-1), 118.1 (C-3), 117.8 (C-4), 114.8 (C-6), 52.2 (OCH₃)。以上数据与文献[10-11]报道基本一致,故鉴定化合物 5 为 2,5-二羟基肉桂酸甲酯。

化合物 6 淡黄色油状(甲醇),ESI-MS *m/z* 207 [M + Na]⁺, 相对分子质量为 184。IR (KBr) *v*_{max}: 3 395, 1 702 cm⁻¹。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 3.57 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-9b), 3.54 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-9a), 2.79 ~ 2.73 (1H, m, H-2), 2.23 (1H, dd, *J* = 18.2, 9.2 Hz, H-3b), 1.93 (1H, dd, *J* = 9.2, 3.1 Hz, H-5), 1.86 (1H, dd, *J* = 18.2, 8.9 Hz, H-3a), 1.49 (1H, dd, *J* = 9.3, 4.8 Hz, H-7b), 1.23 (3H, s, H-8), 1.17 (1H, dd, *J* = 4.7, 3.5 Hz, H-7a), 1.15 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-10)。 ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 216.9 (C-4), 73.1 (C-1), 69.3 (C-9), 45.8 (C-6), 43.5 (C-3), 35.4 (C-5), 31.4 (C-2), 24.2 (C-8), 18.6 (C-10), 14.3 (C-7)。以上数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定化合物 6 为 (1*S*, 2*S*, 5*R*, 6*R*)-1,8-dihydroxypin-4-one。

化合物 7 红色结晶(甲醇),ESI-MS *m/z* 359 [M + H]⁺, 相对分子质量为 358。IR (KBr) *v*_{max}: 3 384, 1 755, 1 685, 1 591 cm⁻¹。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.88 (1H, dd, *J* = 10.1, 3.4 Hz, H-12), 6.46 (1H, dd, *J* = 10.1, 2.3 Hz, H-11), 3.22 (1H, dd, *J* = 11.2, 5.3 Hz, H-3), 2.16 (1H, t, *J* = 2.6 Hz, H-

9), 2.00 (1H, m, H-7b), 1.98 (1H, m, H-1a), 1.76 (1H, m, H-2a), 1.73 (1H, m, H-6a), 1.71 (1H, m, H-7a), 1.69 (1H, m, H-2b), 1.56 (1H, ddd, *J* = 16.5, 13.6, 4.1 Hz, H-6b), 1.18 (3H, s, H-30), 1.15 (1H, dd, *J* = 13.1, 4.6 Hz, H-1b), 1.01 (3H, s, H-28), 0.96 (3H, s, H-19), 0.94 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-5), 0.81 (3H, s, H-18), 0.79 (3H, s, H-29)。 ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 203.9 (C-15), 182.6 (C-16), 153.8 (C-17), 148.2 (C-13), 141.8 (C-11), 121.3 (C-12), 79.4 (C-3), 57.3 (C-9), 56.2 (C-5), 51.9 (C-14), 41.0 (C-8), 40.2 (C-4), 39.3 (C-1), 38.4 (C-10), 34.7 (C-7), 28.5 (C-28), 27.8 (C-2), 19.9 (C-30), 19.6 (C-18), 19.2 (C-19), 18.9 (C-6), 15.9 (C-29)。以上数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定化合物 7 为 palbinone。

化合物 8 白色粉末(甲醇),ESI-MS *m/z* 517 [M + Na]⁺, 相对分子质量为 494。IR (KBr) *v*_{max}: 3 394, 1 706, 1 601 cm⁻¹。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 8.05 (2H, dd, *J* = 7.2, 1.3 Hz, H-2^{''}, H-6^{''}), 7.62 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, H-4^{''}), 7.50 (2H, t, *J* = 7.9 Hz, H-3^{''}, H-5^{''}), 5.45 (1H, s, H-9), 4.76 (2H, s, H-8), 4.53 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1[']), 3.85 (1H, d, *J* = 11.6 Hz, H-6[']b), 3.61 (1H, dd, *J* = 11.8, 5.7 Hz, H-6[']a), 3.37 (3H, s, OCH₃), 3.35 (1H, s, H-5[']), 3.24 ~ 3.19 (2H, m, H-3['], H-4[']), 3.20 (1H, d, *J* = 9.1 Hz, H-2[']), 2.77 (1H, dd, *J* = 6.7, 1.3 Hz, H-5), 2.49 (1H, dd, *J* = 11.1, 7.0 Hz, H-6b), 2.13 (1H, d, *J* = 12.5 Hz, H-3b), 1.93 (1H, d, *J* = 12.4 Hz, H-3a), 1.91 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-6a), 1.38 (3H, s, H-10)。 ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 168.1 (C-7^{''}), 134.6 (C-4^{''}), 131.3 (C-1^{''}), 130.8 (C-2^{''}, C-6^{''}), 129.8 (C-3^{''}, C-5^{''}), 109.6 (C-4), 102.7 (C-9), 100.3 (C-1[']), 89.4 (C-1), 87.4 (C-2), 78.2 (C-3[']), 78.1 (C-5[']), 75.2 (C-2[']), 72.0 (C-4[']), 71.9 (C-7), 63.0 (C-6[']), 61.8 (C-8), 51.6 (OCH₃), 42.4 (C-3), 41.2 (C-5), 23.6 (C-6), 19.8 (C-10)。以上数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定化合物 8 为 4-*O*-甲基芍药苷。

化合物 9 白色粉末(甲醇),ESI-MS *m/z* 531 [M + Na]⁺, 相对分子质量为 508。IR (KBr) *v*_{max}: 3 386, 1 716, 1 601 cm⁻¹。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 8.05 (2H, dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, H-2^{''}, H-6^{''}), 7.62 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, H-4^{''}), 7.49 (2H, t, *J* = 8.0 Hz, H-3^{''}, H-5^{''}), 5.45 (1H, s, H-9), 4.76 (2H, s,

H-8), 4.53 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.85 (2H, d, $J = 12.5$ Hz, H-6'), 3.69 ~ 3.65 (2H, m, H-11), 3.27 ~ 3.20 (4H, m, H-2'-5'), 2.75 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-5), 2.49 (1H, dd, $J = 11.1, 7.0$ Hz, H-7b), 2.15 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-3b), 1.94 (1H, d, $J = 12.2$ Hz, H-3a), 1.93 (1H, d, $J = 10.9$ Hz, H-7a), 1.38 (3H, s, H-10), 1.16 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-12)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 168.1 (C-7''), 134.6 (C-4''), 131.3 (C-1''), 130.8 (C-2'', C-6''), 129.8 (C-3'', C-5''), 109.4 (C-4), 102.6 (C-9), 100.3 (C-1'), 89.4 (C-1), 87.4 (C-2), 78.2 (C-3'), 78.1 (C-5'), 75.1 (C-2'), 71.9 (C-6, C-4'), 63.0 (C-6'), 61.8 (C-8), 60.5 (C-11), 42.9 (C-3), 41.8 (C-5), 23.6 (C-7), 19.8 (C-10), 15.9 (C-12)。以上数据与文献[15]报道基本一致,故鉴定化合物 **9** 为 4-*O*-乙基芍药苷。

化合物 **10** 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z 623 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 相对分子质量为 600。IR (KBr) ν_{max} : 3 359, 2 920, 1 706, 1 604, 1 514 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.04 (2H, d, $J = 7.1$ Hz, H-2''), 7.89 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2'', H-6''), 7.61 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4''), 7.48 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-3'', H-5''), 6.82 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3'', H-5''), 5.36 (1H, s, H-9), 4.65 (1H, s, H-8), 4.56 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 4.49 (1H, dd, $J = 11.8, 7.1$ Hz, H-6'b), 3.59 (1H, m, H-6'a), 3.38 ~ 3.34 (3H, m, H-3', H-4', H-5'), 3.25 (1H, t, $J = 7.9$ Hz, H-2'), 2.49 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-5), 2.45 (1H, dd, $J = 10.7, 6.7$ Hz, H-7b), 1.84 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-3b), 1.69 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-7a), 1.68 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-3a), 1.24 (3H, s, H-10)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 168.1 (C-7''), 167.8 (C-7'''), 163.8 (C-4''), 134.6 (C-4'''), 133.1 (C-2'', C-6''), 131.5 (C-1'''), 130.7 (C-2'', C-6'''), 129.8 (C-3'', C-5'''), 122.1 (C-1''), 116.4 (C-3'', C-5''), 106.4 (C-4), 102.4 (C-9), 100.2 (C-1'), 89.4 (C-1), 87.2 (C-2), 78.0 (C-3'), 75.3 (C-2'), 75.1 (C-5'), 72.2 (C-6, C-4'), 65.3 (C-6'), 61.2 (C-8), 44.6 (C-3), 43.9 (C-5), 23.2 (C-7), 19.7 (C-10)。以上数据与文献[16]报道基本一致,故鉴定化合物 **10** 为苯甲酰氧化芍药苷。

化合物 **11** 无色结晶(甲醇), ESI-MS m/z 123 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 相对分子质量为 122。IR (KBr) ν_{max} : 3 070, 1 685, 1 602 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,

CD_3OD) δ : 8.02 (2H, d, $J = 7.7$ Hz, H-2, H-6), 7.58 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-4), 7.46 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-3, H-5)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 170.0 (C-7), 134.2 (C-4), 132.1 (C-1), 130.8 (C-2, C-6), 129.6 (C-3, C-5)。以上数据与文献[17]报道基本一致,故鉴定化合物 **11** 为苯甲酸。

化合物 **12** 无色结晶(甲醇), ESI-MS m/z 171 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 相对分子质量为 170。IR (KBr) ν_{max} : 3 411, 1 742, 1 641, 1 434, 1 319 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (2H, s, H-2, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 170.6 (C=O), 146.5 (C-3, C-5), 139.7 (C-4), 122.1 (C-1), 110.4 (C-2, C-6)。以上数据与文献[18]报道基本一致,故鉴定化合物 **12** 为没食子酸。

化合物 **13** 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z 185 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 相对分子质量为 184。IR (KBr) ν_{max} : 3 337, 1 686, 1 612, 1 534 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.04 (2H, s, H-2, H-6), 3.81 (3H, s, OCH_3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 169.1 (C-7), 146.6 (C-3, C-5), 139.9 (C-4), 121.6 (C-1), 110.2 (C-2, C-6), 52.4 (OCH_3)。以上数据与文献[19]报道基本一致,故鉴定化合物 **13** 为没食子酸甲酯。

化合物 **14** 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z 199 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 相对分子质量为 198。IR (KBr) ν_{max} : 3 309, 1 698, 1 611, 1 533, 1 466 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.05 (2H, s, H-2, H-6), 4.27 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, CH_2), 1.34 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, CH_3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 168.7 (C-7), 146.6 (C-3, C-5), 139.8 (C-4), 121.9 (C-1), 110.1 (C-2, C-6), 61.8 (CH_2), 14.8 (CH_3)。以上数据与文献[20]报道基本一致,故鉴定化合物 **14** 为没食子酸乙酯。

化合物 **15** 白色结晶(二氯甲烷), ESI-MS m/z 437 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 相对分子质量为 414。IR (KBr) ν_{max} : 3 424, 1 665, 1 462 cm^{-1} 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.33 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6), 3.53 ~ 3.47 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, s, 19- CH_3), 0.90 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 21- CH_3), 0.66 (3H, s, 18- CH_3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 72.0 (C-3), 57.0 (C-14), 56.3 (C-17), 50.4 (C-9), 46.1 (C-24), 42.5 (C-4, C-13), 40.0 (C-12), 37.5 (C-1), 36.7 (C-10), 36.4 (C-20), 34.2 (C-22),

32. 1 (C-7, C-8), 31. 9 (C-2), 29. 4 (C-25), 28. 5 (C-16), 26. 3 (C-23), 24. 5 (C-15), 23. 3 (C-28), 21. 3 (C-11), 20. 0 (C-27), 19. 6 (C-19), 19. 3 (C-26), 19. 0 (C-21), 12. 2 (C-29), 12. 1 (C-18)。以上数据与文献[21]报道基本一致,故鉴定化合物 **15** 为 β -谷甾醇。

化合物 **16** 浅棕色粉末(甲醇),ESI-MS m/z 963 $[M + Na]^+$, 相对分子质量为 940。IR (KBr) ν_{max} : 3 410, 1 708, 1 612, 1 535, 1 450, 1 319, 1 205, 1 089, 1 031, 872, 759 cm^{-1} 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7. 12, 7. 06, 6. 98, 6. 96, 6. 90 (2H, s, H-galloyl-2, 6), 6. 24 (1H, d, $J = 8. 3$ Hz, H-1), 5. 91 (1H, t, $J = 9. 7$ Hz, H-3), 5. 64 ~ 5. 58 (2H, m, H-2, H-4), 4. 52 (1H, d, $J = 10. 5$ Hz, H-5), 4. 43 ~ 4. 37 (2H, m, H-6)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 168. 1, 167. 4, 167. 1, 167. 0, 166. 3 (1C, C-galloyl-C = O), 146. 7, 146. 6, 146. 5, 146. 5, 146. 4 (2C, C-galloyl-3, 5), 140. 9, 140. 5, 140. 4, 140. 3, 140. 1 (1C, C-galloyl-4), 121. 2, 120. 5, 120. 4, 120. 3, 119. 8 (1C, C-galloyl-1), 110. 7, 110. 6, 110. 5, 110. 5, 110. 5 (2C, C-galloyl-2, 6), 93. 9 (C-1), 74. 5 (C-5), 74. 2 (C-3), 72. 3 (C-2), 69. 9 (C-4), 63. 2 (C-6)。以上数据与文献[22]报道基本一致,故鉴定化合物 **16** 为 1, 2, 3, 4, 6-*O*-五没食子酰葡萄糖。

[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,2015:158.
[2] 高雪岩,孙建宁,王文全,等. 赤芍总苷的制备及其对小鼠肝损伤的保护作用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010,16(18):183-186.
[3] 梁日欣,黄璐琦,刘菊福,等. 药对川芎和赤芍对高脂血症大鼠降脂、抗氧化及血管内皮功能的实验观察[J]. 中国实验方剂学杂志,2002,8(1):43-45.
[4] PARKER S, MAY B, ZHANG C, et al. A pharmacological review of bioactive constituents of *Paeonia lactiflora* Pallas and *Paeonia veitchii* Lynch[J]. Phytother Res,2016,30(9):1445-1473.
[5] LEMMICH J. Monoterpene and coumarin glucosides of *Cnidium silaifolium* [J]. Phytochemistry, 1996,41(5):1337-1340.
[6] DING H Y, WU Y C, LIN H C, et al. Glycosides from *Paeonia suffruticosa* [J]. Chem Pharm Bull, 1999,47(5):652-655.
[7] KURAKAKE M, FUJII T, YATA M, et al. Characteristics of transxylosylation by β -xylosidase from *Aspergillus*

awamori K4 [J]. BBA-Gen Subjects, 2005, 1726(3):272-279.
[8] EVIDENTE A, CRISTINZIO G, PUNZO B, et al. Flufuran, an antifungal 3,5-disubstituted furan produced by *Aspergillus flavus* Link [J]. Chem Biodivers, 2009, 6(3):328-334.
[9] TANAKA T, KATAOKA M, TSUBOI N, et al. New monoterpene glycoside esters and phenolic constituents of *Paeoniae Radix*, and increase of water solubility of proanthocyanidins in the presence of paeoniflorin [J]. Chem Pharm Bull(Tokyo), 2000,48(2):201-207.
[10] 何文俊,冯颖,欧杜哈,等. 新疆芍药醋酸乙酯部位化学成分研究[J]. 亚太传统医药,2017,13(11):13-15.
[11] RAHMAN AU, SHABBIR M, SULTANI Z S, et al. Cinnamates and coumarins from the leaves of *Murraya paniculata* [J]. Phytochemistry, 1997,44(4):683-685.
[12] 赵丹丹,蒋帅,李建平,等. 一种蒽烷型单萜类化合物及其制备方法和应用:中国, CN 105481670A [P]. 2016-04-13.
[13] KADOTA S, TERASHIMA S, BASNET P, et al. Palbinone, a novel terpenoid from *Paeonia albiflora*; potent inhibitory activity on 3α -hydroxysteroid dehydrogenase [J]. Chem Pharm Bull(Tokyo), 1993,41(3):487-490.
[14] BRACA A, KIEM P V, YEN P H, et al. New monoterpene glycosides from *Paeonia lactiflora* [J]. Fitoterapia, 2008,79(2):117-120.
[15] XU X X, WU Y Z. Studies on the separation of monoterpene glycosides from *Paeonia veitchii* Lynch. herbs [J]. Pharm Chem J, 2016,50(8):568-572.
[16] 任默莲. 白芍的化学成分与生物活性研究[D]. 沈阳:沈阳药科大学,2009.
[17] 段文娟,姜艳,靳鑫,等. 赤芍的化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志,2009,19(1):55-58.
[18] 李师,梁文仪,梁林金,等. 藏药毛诃子水溶性化学成分研究[J]. 世界科学技术—中医药现代化,2018,20(9):1622-1626.
[19] 周媛媛,郭爽,王莹,等. 北青龙衣抗肿瘤化学成分研究[J]. 中医药学报,2018,46(1):8-10.
[20] 王彦志,冯卫生,石任兵,等. 赤芍中的单萜类成分[J]. 中国药理学杂志,2008,43(9):669-671.
[21] KOIZUMI N, FUJIMOTO Y, TAKESHITA T, et al. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of 24-substituted steroids [J]. Chem Pharm Bull, 1979,27(1):38-42.
[22] KIM D H, KIM M J, KIM D W, et al. Changes of phytochemical components (urushiols, polyphenols, gallotannins) and antioxidant capacity during *Fomitella fraxinea*-mediated fermentation of *Toxicodendron vernicifluum* Bark [J]. Molecules, 2019,24(4):683.

[责任编辑 顾雪竹]