

广东凉茶颗粒苷类化学成分研究*

王志芳¹, 符崖¹, 向俊², 黄兆胜¹, 张中强³,
宋化灿³, 钟莹¹, 张翠仙¹

(1. 广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006;

2. 广州中医药大学第二附属医院, 广东 广州 510120;

3. 中国广州分析测试中心广东省分析测试技术公共实验室, 广东 广州 510070)

摘要: 为进一步阐明广东凉茶颗粒的药效物质基础和完善其质量标准, 首次对其化学成分进行系统研究。从其甲醇提取物的乙酸乙酯部位分离得到5个苷类成分, 采用物理常数对照和现代波谱分析方法确定其结构依次为: 4-*p*-香豆酸-*D*-吡喃葡萄糖苷(1)、2 α , 3 α , 19 α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸 28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(2)、2 α , 3 β , 19 α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸 28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖(3)、2 α , 3 β , 19 α , 23-四羟基乌苏-12-烯-28-酸 28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(4)、木犀草素-6-*C*-葡萄糖苷(5)。1为首次得到的天然产物, 1, 2, 3, 4, 5均首次从广东凉茶颗粒中分离得到, 为进一步研究其药效及药理活性打下基础。

关键词: 广东凉茶颗粒; 物质基础; 苷类

中图分类号: R284.2 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2013)02-0079-05

Analysis of Chemical Constituents of Guangdong Liangcha

WANG Zhifang¹, FU Ya¹, XIANG Jun², HUANG Zhaosheng¹, ZHANG Zhongqiang³,
SONG Huacan³, ZHONG Ying¹, ZHANG Cuixian¹

(1. School of Chinese Material Medica, Guangzhou University of Chinese Medicine,
Guangzhou 510006, China;

2. The Second Affiliated Hospital of Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine,
Guangzhou, 510120;

3. Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology,
China National Analytical Center of Guangzhou, Guangzhou 510070, China)

Abstract: In order to analyze chemical constituents and quality standard of Guangdong Liangcha, five glycosides were isolated. Their structures were determined to be 4-*p*-cumaroyl-*D*-glucose (1), 2 α , 3 α , 19 α -trihydroxyursa-12-en-28-oic acid β -*D*-glucopyranosyl ester (2), 2 α , 3 β , 19 α -trihydroxyursa-12-en-28-oic acid β -*D*-glucopyranosyl ester (3), 2 α , 3 β , 19 α , 23-tetrahydroxyursa-12-en-28-oic acid β -*D*-glucopyranosyl ester (4), 6-*C*-glycopyranosyl luteolin (5) by spectroscopic analysis. Compound 1 was firstly obtained as a natural product, and compounds 1, 2, 3, 4, 5 were also firstly obtained from Guangdong Liangcha, which was contributed to further mechanism of bioactivity.

Key words: Guangdong Liangcha; chemical constituents; glycosides

广东凉茶颗粒(王老吉)是由10味中药按照木蝴蝶、布渣叶、火炭母、金沙藤、广金钱草、金不同比例组成(岗梅、山芝麻、五指柑、淡竹叶、樱根)。其味甜、苦,具有清热解暑,去湿生津的

* 收稿日期: 2012-10-09

基金项目: 广东省科技计划重点资助项目(2010A03010003); 广东省分析测试技术公共实验室开放课题资助项目(001)

作者简介: 王志芳(1986年生),女,硕士研究生; 通讯作者: 张翠仙; E-mail: zhangcuixian@yahoo.com.cn

功效,用于四时感冒,发热喉痛,热积滞,口干尿黄。自 2006 年广东凉茶成功申请国家非物质文化遗产,使其在国内外盛销。然而目前国内外关于凉茶物质基础及质量标准研究相关报道甚少^[1]。为充分开发凉茶国际市场、药效物质基础及谱效结合指纹图谱,本课题组采用正相硅胶、凝胶等多种现代色谱分离技术对广东凉茶颗粒(王老吉)甲醇提取物乙酸乙酯相进行了系统研究,从中分离得到 5 个化合物,采用物理常数对照和现代波谱分析方法确定其结构分别为:4-*p*-香豆酸-*D*-吡喃葡萄糖苷(1)、2 α , 3 α , 19 α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸 28-O- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(2)、2 α , 3 β , 19 α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸 28-O- β -*D*-吡喃葡萄糖(3)、2 α , 3 β , 19 α , 23-四羟基乌苏-12-烯-28-酸 28-O- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(4)、木犀草素-6-C-葡萄糖苷(5)。化合物 1 为首次从自然界中分离得到的天然产物,且首次报道其 NMR 数据。文献查阅表明,化合物 1 为苯乙醇苷类化合物的生源前体^[2-3]。苯乙醇苷类化合物具有保肝、抗氧化、免疫调节、增强记忆、抗衰老等广泛的生物学活性^[4],但此化合物的药理活性还有待于进一步验证。1, 2, 3, 4, 5 均首次从广东凉茶颗粒中分离得到,为进一步研究其药效及药理活性打下基础。

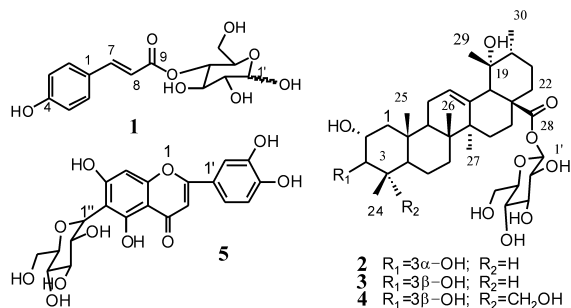


图 1 广东凉茶中分离得到的苷类成分

Fig. 1 Glycosides from Guangdong Liangcha

1 结果与讨论

化合物 1, 淡黄色针晶 (MeOH), FeCl₃ 反应阳性, 提示 1 可能为芳香酚酸类化合物; Molish 反应阳性暗示其为苷类。ESI-MS m/z : 325 [M-H]⁻ 结合 NMR 数据 (1 \times CH₂, 11 \times CH, 3 \times C) 确定化合物 1 分子式为 C₁₅H₁₈O₈, 不饱和度为 7。NMR 显示 1 有 1 个酯羰基 [δ_c 169.2/169.1 (s)], 1 个对位取代的芳香环 [δ_H 7.44 (2H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz), 6.82 (2H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz)] 和 [δ_c 161.2 (s), 146.7/146.7 (d), 131.1 (d), 127.1 (s), 116.8 (d)], 1 个反式共轭双键 [δ_H 7.62 (1H, d, J = 16.0 Hz), 6.33 (1H, d, J = 16.0 Hz) 和 δ_c 146.7/146.7 (d), 115.0/114.9 (d)], 说明 1 存在典型苯丙素结构单元。同时 NMR 还显示 1 明显存在糖的端基信息: δ_H 5.80 (1H, d, J = 4.0 Hz) 和 δ_c 98.2 (d) 和 94.0 (d)。

将化合物 1 进行酸水解, 糖的 GLC 分析结果表明该化合物所含的糖为 *D*-葡萄糖。将化合物 1 中糖的 NMR 数据与肉苁蓉苷 Cistanoside F 相对应糖的 NMR 数据 (见图 2, 结构特征: 由 *E*- $\Delta^{7,8}$ -3, 4-二羟基-苯丙酰基 (即咖啡酰基)、葡萄糖和鼠李糖组成, 鼠李糖与葡萄糖的 3 位连接) 对照^[5], 基本一致, 故确定 1 为 4-*p*-香豆酸-*D*-吡喃葡萄糖苷^[6-7]。

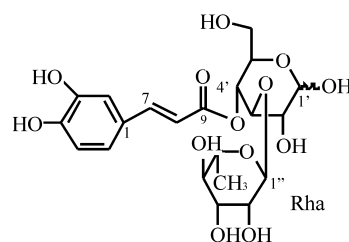


图 2 肉苁蓉苷 cistanoside F 结构示意图

Fig. 2 Structure of cistanoside F

表 1 化合物 1 和 cistanoside F 糖部分¹³C NMR 数据 (CD₃OD)

Table 1 ¹³C NMR analysis of glucose 1 and cistanoside F (CD₃OD)

化合物	1'	2'	3'	4'	5'	6'
1	98.2/94.0	73.7/72.0	77.9/76.2	71.7/70.8	75.4/74.8	64.9/64.8
cistanoside F	97.6/93.7	74.1/70.9	82.1/79.5	70.4/70.5	76.8/75.6	62.0/62.0

化合物 2, 白色针状结晶 (CHCl₃-MeOH), θ_{mp} 230~232 $^{\circ}$ C; φ = 5% 硫酸乙醇溶液显蓝色斑点, Libermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性。ESI-MS m/z 673 [M+Na]⁺, 结合¹H NMR、¹³C

NMR 和 DEPT 谱 (7 \times CH₃, 9 \times CH₂, 12 \times CH 和 8 \times C) 确定化合物 2 分子式为 C₃₆H₅₈O₁₀, 不饱和度为 8。¹H NMR 共显示 7 个 -CH₃ 信号峰, 分别为 δ_H 0.92、1.05、1.22、1.26、1.38、1.61 (each

3H, s) 和 1.08 (3H, d, $J = 6.4$ Hz)。另外 δ_{H} 5.40 (1H, br. s) 及 δ_{C} 139.4 (s) 和 128.6 (d) 说明化合物 **2** 存在 1 个双键。 δ_{C} 177.2 (s) 提示含有羰基碳, 除此外无任何不饱和度信息, 提示该化合物可能为熊果烷型三萜。 δ_{H} 6.30 (1H, d, $J = 8.0$ Hz) 和 δ_{C} 96.0 (d) 为一典型糖的端基信息, 说明 **2** 为含有 1 个糖的皂苷类化合物。同时 C-28 化学位移值为 δ_{C} 177.2, 说明其为酯苷键。将 **2** 进行酸水解, 糖的 GLC 分析结果表明该化合物所含的糖为 β -D-葡萄糖。将 **2** 的 NMR 数据与文献[8]对照基本一致, 确定 **2** 为 2α , 3α , 19α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸 28-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。经文献检索发现 **2** 首次从广东凉茶颗粒中分离得到。采用 HPLC-MS 方法与单味药化学成分对比研究发现, 其可能来源于金樱根。

化合物 **3**, 白色针状结晶 (MeOH), θ_{mp} 219 ~ 221 °C; $\varphi = 5\%$ 硫酸乙醇溶液显蓝色斑点, Libermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性。ESI-MS m/z 673 [$M + Na$]⁺ 结合 ¹³C NMR 和 DEPT 谱 ($7 \times \text{CH}_3$, $9 \times \text{CH}_2$, $12 \times \text{CH}$ 和 $8 \times \text{C}$) 确定 **3** 分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{10}$, 不饱和度为 8。¹H NMR 共显示 7 个 -CH₃ 信号峰, 分别为 δ_{H} 1.67, 1.40, 1.26, 1.21, 1.08, 1.06 (each 3H, s) 和 1.09 (3H, d, $J = 5.6$ Hz)。另外 δ_{H} 5.02 (1H, br. s) 及 δ_{C} 139.4 (s) 和 128.5 (d) 说明化合物 **3** 存在 1 个双键。 δ_{C} 177.1 (s) 提示含有羰基碳, 除此外无任何不饱和度信息, 提示该化合物可能为熊果烷型三萜。 δ_{H} 6.30 (1H, d, $J = 8.0$ Hz) 和 δ_{C} 96.0 (d) 为糖的端基信息, 说明 **3** 也为含有 1 个糖的皂苷。将 **3** 的 NMR 数据与 **2** 对照, 发现除了 C-3 的化学位移值明显想低场移动 4.5 外 [**3**: δ_{C} 84.0 (d, C-3); **2**: δ_{C} 79.5 (d, C-3)], 其他基本一致, 将 **3** 的 NMR 数据与文献[9]对照基本一致, 故确定 **3** 为 2α , 3β , 19α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸 28-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。经文献检索发现 **3** 首次从广东凉茶颗粒中分离得到。采用 HPLC-MS 方法与单味药化学成分对比研究发现, 其可能来源于金樱根。

化合物 **4**, 白色粉末 (CHCl₃-MeOH), θ_{mp} 271 ~ 272 °C, $\varphi = 5\%$ 硫酸乙醇溶液显蓝色斑点, Libermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性, ESI-MS m/z : 689 [$M + Na$]⁺; 结合 ¹H NMR、¹³C NMR 和 DEPT 谱 ($6 \times \text{CH}_3$, $10 \times \text{CH}_2$, $12 \times \text{CH}$ 和 $8 \times \text{C}$) 确定 **4** 分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{11}$, 不饱和度为 8。¹H NMR 共显示 6 个 -CH₃ 信号峰, 分别为 δ_{H} 0.71,

0.78, 1.21, 1.30, 1.34 (each 3H, s) 和 1.04 (3H, d, $J = 4.0$ Hz), 另外 δ_{H} 5.50 (1H, br. s) 及 δ_{C} 139.7 (s) 和 129.5 (d) 说明 **4** 存在 1 个双键。 δ_{C} 178.6 (s) 提示含有羰基碳, 除此外无任何不饱和度信息, 提示该化合物可能为熊果烷型三萜。 δ_{H} 5.33 (1H, d, $J = 6.8$ Hz) 和 δ_{C} 95.8 (d) 为一典型的糖的端基信息, 说明 **4** 也为含有 1 个糖的三萜皂苷。将 **4** 的 NMR 数据与 **3** 对照, 发现少了一个甲基信息 [δ_{C} 29.5 (q, C-23)] 而增加了一个羟甲基信息 [δ_{C} 66.6 (t, C-23)], 其他基本一致。将 **4** 的 NMR 数据与文献[8]对照基本一致, 故确定 **4** 为 2α , 3β , 19α , 23-四羟基乌苏-12-烯-28-酸 28-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。经文献检索发现 **4** 首次从广东凉茶颗粒中分离得到。采用 HPLC-MS 方法与单味药化学成分对比研究发现, 其亦可能来源于金樱根。

化合物 **5**, 淡黄色粉末 (MeOH), AlCl₃-盐酸-镁粉反应阳性, 暗示 **5** 为黄酮类化合物。NMR 端基碳信息 δ_{C} 73.1 (d), 说明 **5** 可能是碳苷类化合物, 同时 MS 中 m/z 299 [$M - 149$]⁻ 进一步提示 **5** 为碳苷类化合物^[10]。ESI-MS m/z : 447 [$M - H$]⁻ 结合 NMR 谱 ($1 \times \text{CH}_2$, $10 \times \text{CH}$ 和 $10 \times \text{C}$) 确定化合物 **5** 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, 不饱和度为 12。NMR 中 δ_{H} 6.87 (1H, s), 6.67 (1H, s) 为黄酮类化合物 H-3 和 H-8 的典型特征信息。 δ_{C} 183.0 (s) 为黄酮类化合物 4 位羰基典型特征。而 δ_{H} 7.86 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 7.49 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz), 7.27 (1H, d, $J = 8.4$ Hz) 显色 B 环为 3', 4'-二氧取代的黄酮类化合物。 δ_{H} 5.83 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, Glc-1'') 和 δ_{C} 110.2 (s) 为典型的 C-6 取代的黄酮碳苷类化合物特征。将其 NMR 数据与文献报道木犀草素-6-C-葡萄糖苷对照^[11], 基本一致。故鉴定 **5** 为木犀草素-6-C-葡萄糖苷。经文献检索发现此化合物首次从广东凉茶颗粒中分离得到。采用 HPLC-MS 方法与单味药化学成分对比研究发现, 其可能来源于广金钱草。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

北京泰克光学仪器厂 X-6 型熔点仪 (熔点未矫正); 旋光由德国 POLARTRONIC H H W5 polarimeter (SCHMIDT + HAENSCH, Germany) 测定; NMR 数据由瑞士 Bruker 公司 AVANCE AV 400 超导核磁共振仪测试; 质谱由美国 Finnigan 公司

LCQDECAXP 高效液相色谱 - 质谱联用仪测试完成; 旋转蒸发器 (RE2010, 巩义市予华仪器有限责任公司); 电子分析天平 (AUY120, 广州湘仪机电设备有限公司); 凝胶为 Sephadex LH-20 (日本 YMC); 柱层析硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工有限公司生产; 所有溶剂、试剂均为广州化学试剂厂产品 (分析纯)。

广东凉茶颗粒 (广州王老吉药业股份有限公司 批号: 1002037)。

2.2 提取与分离

广东凉茶颗粒 (10 kg), 经甲醇渗漉提取, 减压回收甲醇, 得深黄褐色浸膏 (1.18 kg)。浸膏用蒸馏水捏溶, 依次用石油醚 (PE)、乙酸乙酯 (EtOAc)、正丁醇 (*n*-BuOH) 萃取, 萃取液减压浓缩得 PE 相 (5 g), EtOAc 相 (51.5 g), *n*-BuOH 相 (188.0 g) 和 H₂O 相 (500 mL)。

乙酸乙酯部位 (51.5 g) 进行硅胶 (200~300 目) 柱层析。以极性逐渐增加的氯仿 - 甲醇溶剂体系 ($V(\text{EtOAc}) : V(\text{MeOH}) = 19:1, 17:3, 7:3, 6:4, 1:1, 4:6, 2:8, 0:100$) 洗脱。TLC 跟踪, 得到 14 个流分 (Fr1 至 Fr14)。流分 Fr-6 经硅胶 (200~300 目) 柱层析 ($V(\text{CHCl}_3) : V(\text{Acetone}) = 3:2$) 和凝胶柱层析 (洗脱剂 $V(\text{CHCl}_3) : V(\text{MeOH}) = 1:1$) 的化合物 **2** (30 mg)、**3** (20 mg); 流分 Fr-7 经硅胶 (200~300 目) 柱层析 ($V(\text{EtOAc}) : V(\text{MeOH}) = 15:1$) 和凝胶柱层析 (洗脱剂 $V(\text{CHCl}_3) : V(\text{MeOH}) = 1:1$) 的化合物 **1** (15 mg); 流分 Fr-8 经硅胶 (200~300 目) 柱层析 ($V(\text{CHCl}_3) : V(\text{MeOH}) = 6:1$) 和凝胶柱层析 (洗脱剂 $V(\text{CHCl}_3) : V(\text{MeOH}) = 1:1$) 的化合物 **4** (25 mg); 流分 Fr-9 经硅胶 (200~300 目) 柱层析 ($V(\text{PE}) : V(\text{EtOAc}) : V(\text{MeOH}) = 2:2:1$) 和凝胶柱层析 (洗脱剂 $V(\text{MeOH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 7:3$) 的化合物 **5** (15 mg)。

2.3 化合物酸水解

化合物 (**1** 和 **2** 各 5 mg) 用 $\varphi = 9\%$ HCl 水溶液在 90 °C 条件下水解 5 h, 反应结束后冷却。反应液冷冻干燥, 用吡啶溶解, 添加氯化 *L*-半胱氨酸甲基酯 60 °C 条件下硅醚化, 反应液离心后取上清液用 GLC 检测。

2.4 化合物的物理常数及波谱数据

化合物 **1**: 淡黄色针晶 (MeOH), ESI-MS m/z : 325 $[\text{M} - \text{H}]^-$; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ_{H} : 7.62 (1H, d, $J = 16.0$ Hz), 7.44 (2H, dd, J

= 2.0, 8.0 Hz), 6.82 (2H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz), 6.33 (1H, d, $J = 16.0$ Hz), 5.80 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, Glc-1'), 4.23~4.54 (4H, m); 3.98~4.07 (1H, m), 3.72 (1H, dd, $J = 9.6, 9.2$ Hz), 3.48~3.58 (1H, m); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD₃OD) δ_{C} : 127.1 (C-1, s), 131.1 (C-2, 6, d), 116.8 (C-3, 5, d), 161.2 (C-4, s), 146.7/146.7 (C-7, d), 115.0/114.9 (C-8, d), 169.2/169.1 (C-9, s), 98.2/94.0 (C-1', d), 73.7/72.0 (C-2', d), 77.9/76.2 (C-3', d), 71.7/70.8 (C-4', d), 75.4/74.8 (C-5', d), 64.9/64.8 (C-6', t)。

化合物 **2**: 白色针状结晶 (CHCl₃ - MeOH), θ_{mp} 230~232 °C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 7.8^\circ$ (*c*, 0.84, MeOH); ESI-MS m/z 673 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Pyr-*d*₅) δ_{H} : 6.30 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-1'), 5.40 (1H, br. s), 4.20~4.50 (6H, m), 2.92 (1H, s), 2.43~2.51 (1H, m), 1.61, 1.38, 1.26, 1.22, 1.05, 0.92 (each 3H, s), 1.08 (3H, d, $J = 6.4$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, Pyr-*d*₅) δ_{C} : 43.1 (C-1, t), 66.3 (C-2, d), 79.5 (C-3, d), 38.8 (C-4, s), 48.9 (C-5, d), 18.8 (C-6, t), 33.7 (C-7, t), 41.0 (C-8, s), 47.8 (C-9, d), 38.9 (C-10, s), 24.3 (C-11, t), 128.6 (C-12, d), 139.4 (C-13, s), 42.3 (C-14, s), 29.6 (C-15, t), 26.9 (C-16, t), 48.8 (C-17, s), 54.6 (C-18, d), 72.8 (C-19, s), 42.3 (C-20, d), 27.2 (C-21, t), 37.9 (C-22, t), 29.4 (C-23, q), 22.5 (C-24, q), 16.9 (C-25, q), 17.7 (C-26, q), 24.7 (C-27, q), 177.2 (C-28, s), 26.3 (C-29, q), 16.9 (C-30, q), 96.0 (C-1', d), 74.2 (C-2', d), 79.1 (C-3', d), 71.5 (C-4', d), 79.4 (C-5', d), 62.6 (C-6', t)。

化合物 **3**: 白色针状结晶 (MeOH), θ_{mp} 219~221 °C; ESI-MS m/z : 673 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 4.1^\circ$ (*c*, 0.84, MeOH); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Pyr-*d*₅) δ_{H} : 6.30 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-1'), 5.55 (1H, t, $J = 3.2$ Hz), 5.02 (1H, br. s), 4.20~4.51 (6H, m), 4.04~4.14 (2H, m), 3.38 (1H, d, $J = 9.6$ Hz), 2.93 (1H, s), 2.44~2.52 (1H, m), 1.67, 1.40, 1.26 1.21, 1.08, 1.06 (each 3H, s), 1.09 (3H, d, $J = 5.6$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, Pyr-*d*₅) δ_{C} : 48.0 (C-1, t), 68.8 (C-2, d), 84.0 (C-3, d), 38.7 (C-4, s), 56.1 (C-

5, d), 19.2 (C-6, t), 33.7 (C-7, t), 40.8 (C-8, s), 48.2 (C-9, d), 40.0 (C-10, s), 24.3 (C-11, t), 128.5 (C-12, d), 139.4 (C-13, s), 42.3 (C-14, s), 29.3 (C-15, t), 26.3 (C-16, t), 48.8 (C-17, s), 54.6 (C-18, d), 72.8 (C-19, s), 42.3 (C-20, d), 27.2 (C-21, t), 37.9 (C-22, t), 29.5 (C-23, q), 16.8 (C-24, q), 17.1 (C-25, q), 17.8 (C-26, q), 24.7 (C-27, q), 177.1 (C-28, s), 26.8 (C-29, q), 17.6 (C-30, q), 96.0 (C-1', d), 74.2 (C-2', d), 79.1 (C-3', d), 71.4 (C-4', d), 79.4 (C-5', d), 62.5 (C-6', t)。

化合物 4: 白色粉末 (CHCl₃ - MeOH), θ_{mp} 271 ~ 272 °C, $[\alpha]_D^{26} + 10.2^\circ$ (c, 1.01, MeOH); ESI-MS m/z : 689 [M + Na]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ_H : 5.50 (1H, br. s), 5.33 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, Glc-1'), 3.79 ~ 3.85 (1H, m), 3.67 ~ 3.73 (2H, m), 3.51 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 3.26 ~ 3.43 (9H, m), 1.34, 1.30, 1.21, 0.78, 0.71 (each 3H, s), 1.04 (3H, d, $J = 4.0$ Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ_C : 48.0 (C-1, t), 69.7 (C-2, d), 78.4 (C-3, d), 42.9 (C-4, s), 47.1 (C-5, d), 19.3 (C-6, t), 33.5 (C-7, t), 41.3 (C-8, s), 47.8 (C-9, d), 39.0 (C-10, s), 24.8 (C-11, t), 129.5 (C-12, d), 139.7 (C-13, s), 42.8 (C-14, s), 29.6 (C-15, t), 26.5 (C-16, t), 48.3 (C-17, s), 55.0 (C-18, d), 73.7 (C-19, s), 48.0 (C-20, d), 25.2 (C-21, t), 38.3 (C-22, t), 66.6 (C-23, t), 13.8 (C-24, q), 17.7 (C-25, q), 16.6 (C-26, q), 24.9 (C-27, q), 178.6 (C-28, s), 27.1 (C-29, q), 17.6 (C-30, q), 95.8 (C-1', d), 73.9 (C-2', d), 78.3 (C-3', d), 71.2 (C-4', d), 78.5 (C-5', d), 62.5 (C-6', t)。

化合物 5: 淡黄色粉末 (MeOH), ESI-MS m/z : 447 [M - H]⁻, 299 [M - 149]⁻; ¹H NMR (400 MHz, Pyr - d₅) δ_H : 14.35 (1H, s), 7.86 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 7.49 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz), 7.27 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 6.87 (1H, s), 6.67 (1H, s), 5.83 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, Glc-1'), 5.15 (1H, t, $J = 9.6$ Hz), 4.43 ~ 4.56 (4H, m), 4.18 (1H, m); ¹³C NMR (100 MHz, Pyr - d₅) δ_C : 164.8 (C-2, s), 104.1 (C-3, d), 183.0 (C-4, s), 157.8 (C-5, s), 110.2 (C-6, s), 157.6

(C-7, s), 94.8 (C-8, d), 164.8 (C-9, s), 105.0 (C-10, s), 119.7 (C-1', s), 114.8 (C-2', d), 147.9 (C-3', s), 151.8 (C-4', s), 117.0 (C-5', d), 123.0 (C-6', d), 73.1 (C-1', d), 75.1 (C-2', d), 80.7 (C-3', d), 72.1 (C-4', d), 83.1 (C-5', d), 62.9 (C-6', t)。

致谢: 感谢中山大学分析测试中心姚俊华、关山越老师对化合物结构测试工作的支持。

参考文献:

- [1] 何蓉蓉, 姚新生, 栗原博. 广东凉茶的“泻火”作用与物质基础研究[J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2009, 11 (6): 834-839.
- [2] 吴立军. 天然药物药物化学[M]. 5版. 北京: 人民卫生出版社, 2008: 12-13.
- [3] PAUL M D. Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach[M]. 3rd ed. A John Wiley and Sons Ltd Publication, 2009: 137-165.
- [4] 郑晓珂, 刘媛媛, 冯卫生, 等. 天然苯乙醇苷类化合物研究进展[J]. 中国新药杂志, 2009, 18 (18): 2211-2213.
- [5] 李友宾, 李军, 李萍, 等. 臭牡丹苯乙醇苷类化合物的分离鉴定[J]. 药学报, 2005, 40 (8): 722-727.
- [6] VON LEONHARD BIRKOFER, CHRISTELARMGOT KAISER, HORST KOSMOL, et al. *D*-Glucose- und *L*-rhamnoseester der *p*-cumar- und ferulas? ure, liebig's ann [J]. Chem, 1966, 699: 223-231.
- [7] VON LEONHARD BIRKOFER, CHRISTELARMGOT KAISER, BARBARA HILLGES, et al. NMR-spektroskopische untersuchungen von acyl-glykosen, liebig's ann [J]. Chem, 1969, 725: 196-202.
- [8] SETO T, TANAKA T, TANAKA O, et al. β -Glucosyl esters of 19 α -hydroxyursolic acid derivatives in leaves of *Rubus* species [J]. Phytochemistry, 1984, 23 (12): 2829-2834.
- [9] ZHOU X H, KASAI R, OHTANI K, et al. Oleanane and ursane glucosides from *Rubus* species [J]. Phytochemistry, 1992, 31 (10): 3642-3644.
- [10] WU W, YAN C Y, LI L, et al. Studies on the flavones using liquid chromatography - electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Chromatography A, 2004, 1047: 213-220.
- [11] 刘卓伟, 阙兆麟, 叶志文, 等. 毛鸡骨草地上部分的化学成分[J]. 中国天然药物, 2008, 6 (6): 415-417.