

· 化学 ·

## 金银花的化学成分研究

王芳, 蒋跃平, 王晓良, 林生\*, 卜鹏滨, 朱承根, 王素娟, 杨永春, 石建功\*

(天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 中国医学科学院  
北京协和医学院 药物研究所, 北京 100050)

**[摘要]** 目的: 通过正相硅胶、大孔吸附树脂、MCI 树脂、Sephadex LH-20 制备薄层色谱和反相 HPLC 等多种色谱分离方法相结合, 从金银花中分离得到 18 个化合物; 借助波谱学分析方法鉴定它们的结构分别为: adinoside A (1), stryposinose (2), 莽醇  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (3), 莽基-2-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基-2- $\beta$ -二羟基苯甲酸酯 (4), 2,5-二羟基苯甲酸-5-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (5), 丁香油酚- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (6), 丁香油酚- $\beta$ -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (7), (-)-南烛木树脂酚 9-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (8), (+)-南烛木树脂酚 9-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (9), 芹菜素 7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷 (10), 木犀草素 3'-O-L-鼠李糖苷 (11), 熊果酸 (12),  $\beta$ -谷甾醇 3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷-6'-O-棕榈酸酯 (13), 脱落酸 (14), 鸟苷 (15), 5-甲氧基尿嘧啶 (16), 反式桂皮酸 (17) 和对羟基苯甲醛 (18)。以上化合物均为首次从金银花中分离得到。

**[关键词]** 金银花; 环烯醚萜苷; 莽醇苷; 酚苷; 木脂素苷; 黄酮苷

金银花为忍冬科 Caprifoliaceae 忍冬属 *Lonicera* Linn. 植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 的干燥花蕾, 为常用中药, 应用历史悠久, 有清热解毒、凉散风热之功效。临床用于痈疮、喉痹、热血毒痢、风热感冒、温病发热等<sup>[1]</sup>。金银花的现代研究已有半个多世纪, 报道显示金银花水或乙醇提取物具有较为广泛的药理作用, 主要包括抗炎、解热、抗菌、抗病毒、抗真菌、抗内毒素、降压、保肝利胆、抗生育、抗氧化、止血和免疫调节等<sup>[2-4]</sup>。在化学成分研究方面, 早期以金银花的醇提取物为主, 并且从中已分离鉴定了包括绿原酸、裂环环烯醚萜苷、黄酮、皂苷、脑苷和多酚等不同结构类型的一百余个化合物<sup>[3-4]</sup>, 其中绿原酸和木犀草苷被认为是其重要的药效成分, 并作为现行药典中金银花药材和相关制剂的质量控制成分。然而金银花的传统应用是以水煎煮为主, 因此本课题组前期对金银花水提取物进行了研究, 从中发现了一系列强水溶性的裂环高环烯醚萜等新型活性成分<sup>[12-13]</sup>。另外, 在研究中发现金银花的水提

取物中木犀草苷等黄酮类成分含量有限, 且绿原酸在水中的溶解性也较低。因此为了较全面和系统地了解金银花的化学成分, 作者对水提取后的药渣再用乙醇提取得到的提取物进行了研究, 已从中分离鉴定了 48 个成分, 其中包括 30 个金银花中已经报道的成分: 獐牙菜苷<sup>[14-16]</sup>, 裂环马钱酸<sup>[16]</sup>, 裂环马钱素<sup>[14-15, 17]</sup>, 裂环马钱苷<sup>[16]</sup>, 裂环氧化马钱素<sup>[16-18]</sup>, 裂环氧化马钱素-7-甲酯<sup>[18-19]</sup>, 断马钱子苷半缩醛内酯<sup>[14-16, 20]</sup>, 7-表断马钱子苷半缩醛内酯<sup>[14-16, 20]</sup>, 马钱素<sup>[14-15, 17, 20]</sup>, 裂环马钱苷二甲基缩醛<sup>[18, 20]</sup>, 绿原酸<sup>[21-22]</sup>, 咖啡酸甲酯<sup>[23]</sup>, 咖啡酸<sup>[21, 23-24]</sup>, 3,4-二羟基苯甲酸<sup>[21, 24]</sup>, 3,4-O-二咖啡酰奎宁酸, 3,5-O-二咖啡酰奎宁酸<sup>[22-23]</sup>, 香草酸 4-O- $\beta$ -D-(6-O-苯甲酰)-葡萄糖苷<sup>[21]</sup>, 金圣草黄素<sup>[24]</sup>, 木犀草素<sup>[21-22, 24]</sup>, 山柰酚 3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷, 金圣草黄素 7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷<sup>[24]</sup>, 槲皮素 3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷<sup>[21, 24]</sup>, 木犀草素 7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷<sup>[21-22, 24]</sup>, 槲皮素<sup>[25]</sup>, 5-羟基-7,3',4'-三甲氧基黄酮<sup>[26]</sup>,  $\beta$ -谷甾醇, 胡萝卜苷<sup>[27]</sup>, 5-羟甲基-2-呋喃醛<sup>[24]</sup>和尿嘧啶<sup>[18]</sup>。本文报道首次从金银花中得到的 18 个成分的分离和结构鉴定。

### 1 材料

Micromass Autospc-Ultima ETOF 质谱仪(美国 Micromass 公司), Mercury-300, Inova-500 及 SYS-600 型核磁共振光谱仪(美国 Varian 公司), Sq 16x Com-

[稿件编号] 20130201010

[基金项目] 国家自然科学基金项目(20772156, 30825044, 20932007); 国家“重大新药创制”科技重大专项(2009ZX09311-004)

[通信作者] \* 石建功, Tel/Fax: (010) 83154789, E-mail: shijg@imm.ac.cn; \* 林生, Tel: (010) 60212110, Fax: (010) 63017757, E-mail: lsznn@imm.ac.cn

biFlash 组合闪式色谱仪(美国 Isco 公司), Agilent HP 1100 型高效液相色谱仪(惠普公司), HPD100 型大孔树脂(河北沧州宝恩化工有限公司生产), MCI 吸附树脂(HP 20P, 日本三菱公司生产), 羟丙基葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20(瑞士 Amersham Biosciences 公司), 色谱用硅胶和硅胶预制板(青岛海洋化工集团公司)。所用试剂若无特别说明均购自北京化工厂, 级别为分析纯或色谱纯。

金银花药材于 2007 年 5 月采自河南省商丘县。由中国医学科学院药物研究所马林副研究员鉴定为忍冬科忍冬属植物忍冬的花蕾金银花, 标本现存于本课题组(ZH070523)。

## 2 提取分离

干燥的金银花药材(40 kg), 用蒸馏水常温(16~20℃)浸渍提取 3 次, 每次 24 h。水提后的金银花药材用 95% 乙醇超声提取 3 次, 每次 1 h, 提取液合并, 减压回收乙醇得浸膏 1 536 g。将浸膏分散于 5 L 水中, 用乙酸乙酯萃取(5 L×6 次), 减压回收溶剂后得乙酸乙酯萃取部分和水相部分。乙酸乙酯部分(815 g)经硅胶柱(100~200 目, 5 kg, 15 cm×80 cm)色谱分离, 用石油醚-丙酮(100:0~0:100)梯度洗脱, 洗脱液经 TLC 薄层色谱检测, 合并组成相似的流分, 回收溶剂得到 10 个组分 A~J。

组分 D(14.4 g)经凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱分离(石油醚-氯仿-甲醇 5:5:1)得到 D1~D4。D3(1.70 g)经闪式反相  $C_{18}$  柱色谱(甲醇-水 0~100%)得到 D3-1~D3-5。D3-4(448 mg)经硅胶柱色谱分离(氯仿-甲醇 50:1)得到 D3-4-1~D3-4-3。D3-4-3(150 mg)经凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱分离(石油醚-氯仿-甲醇 5:5:1)得到 D3-4-3-1~D3-4-3-3。D3-4-3-2(55.2 mg)经 TLC 制备薄层色谱分离(氯仿-甲醇 30:1)得到 D3-4-3-2-1 和 D3-4-3-2-2; D3-4-3-2-1(25.2 mg)经凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱分离(氯仿-甲醇 1:1)得到化合物 15(20.2 mg)。D3-4-3-2-2(20 mg)经反相 HPLC 半制备色谱分离(乙腈-水 90:10)得到化合物 12(18.2 mg)。

组分 I(90 g)经 MCI gel 柱色谱分离, 依次用水(10 L), 50% 乙醇(20 L), 90% 乙醇(10 L)和丙酮(8 L)洗脱, 得到组分 I1~I4。I1(19 g)用反相中压柱色谱分离(甲醇-水 5%~100%)得到 I1-1~I1-5。I1-3(3.85 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱分离(甲醇洗脱)得到 I1-3-1~I1-3-3。I1-3-3(3.6 g)经反相中

压柱色谱分离(氯仿-甲醇 100:0~0:100)得到 I1-3-3-1~I1-3-3-8。I1-3-3-1(45.2 mg)在甲醇中结晶析出红色无定形固体化合物 16(15.5 mg)。I1-3-3-5(164 mg)经硅胶柱色谱分离(氯仿-甲醇 20:1)得到 I1-3-3-5-1~I1-3-3-5-3; I1-3-3-5-2(45.2 mg)再经反相 HPLC 半制备色谱(15% 乙腈, 含 0.1% 乙酸)得到化合物 2(2.5 mg) 3(5.2 mg)。I1-5(3.76 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱分离(甲醇洗脱)得到 I1-5-1~I1-5-4; I1-5-2(1.63 g)经反相中压柱色谱分离(甲醇-水 20%~100%)得到 I1-5-2-1~I1-5-2-5。I1-5-2-2(157 mg)经 TLC 制备薄层色谱(氯仿-甲醇 4.5:1)得到 I1-5-2-2-1~I1-5-2-2-4。I1-5-2-2-3(15.2 mg)经反相 HPLC 半制备色谱分离(27% 甲醇)得到化合物 8(3.4 mg) 9(2.3 mg)。I1-4(7.52 g)经过 Sephadex LH-20 柱色谱分离(氯仿-甲醇 1:1)得到 I1-4-1~I1-4-4; I1-4-3(1.72 g)经正相中压柱色谱分离(氯仿-甲醇 20:1)得到 I1-4-3-1~I1-4-3-5; I1-4-3-2(286 mg)再经反相中压柱色谱分离(甲醇-水 20%~100%)得到 I1-4-3-2-1~I1-4-3-2-3; I1-4-3-2-1(67 mg)经反相 HPLC 半制备色谱分离(17% 乙腈)得到化合物 4(2.2 mg) 6(3.4 mg)。

组分 J(110 g)经 MCI gel 柱色谱分离, 依次用水(10 L), 30% 乙醇(30 L), 50% 乙醇(20 L), 95% 乙醇(10 L)和丙酮(8 L)洗脱, 得到组分 J1~J5。J2(13.0 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱分离(甲醇-水 1:1)得到 J2-1~J2-7。J2-4(203.4 mg)经 TLC 制备薄层色谱分离(乙酸乙酯-乙醇-水 8:2:1)得到 J2-4-1(8.4 mg)和 J2-4-2(12.4 mg), 其分别再经反相 HPLC 半制备色谱纯化(5% 乙腈), 从前者得到化合物 7(5.0 mg), 从后者得到化合物 5(4.5 mg)。J2-3(442.4 mg)经闪式反相  $C_{18}$  柱色谱分离(甲醇-水 0~100%)得到 J2-3-1~J2-3-4; J2-3-3(80 mg)经 TLC 制备薄层色谱分离(氯仿-甲醇 30:1)得到化合物 14(4.3 mg) 17(6.2 mg)。J3(8.0 g)经过 Sephadex LH-20 柱色谱分离(甲醇洗脱)得到 J3-1~J3-5; J3-1(4.9 g)经闪式反相  $C_{18}$  柱色谱分离(甲醇-水 5%~100%)得到 J3-1-1~J3-1-5; J3-1-2(2.39 g)经正相硅胶柱色谱分离(氯仿-甲醇 30:1~15:1)得到 J3-1-2-1~J3-1-2-8; J3-1-2-5(158 mg)再经过 Sephadex LH-20 柱色谱分离(甲醇-水 65:35)得到 J3-1-2-5-1~J3-1-2-5-3; J3-1-2-5-2(128 mg)经闪式反相  $C_{18}$  柱色谱分离(甲醇-水 20%~100%)得到 J3-1-2-5-2-

1 ~ J3-1-2-5-2-5; J3-1-2-5-2-1-2 (28 mg) 经反相 HPLC 半制备色谱分离 (15% 乙腈) 得到化合物 1 (3.2 mg)。J3-1-2-5-2-1-2 (38 mg) 经 TLC 制备薄层色谱 (乙酸乙酯-乙醇-水 8:2:1) 得到 J3-1-2-5-2-1-2-1 ~ J3-1-2-5-2-1-2-4; J3-1-2-5-2-1-2-1 (10.2 mg) 经反相 HPLC 半制备色谱分离 (28% 乙腈) 得到化合物 10 (3.5 mg), 11 (2.2 mg); J3-1-2-5-2-1-2-2 (12.2 mg) 在甲醇中结晶析出白色无定形固体化合物 13 (10.2 mg); J3-1-2-5-2-1-2-3 (13.2 mg) 经反相 HPLC 半制备色谱分离 (44% 甲醇) 得到化合物 18 (1.2 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1 无色胶状物,  $[\alpha]_D^{20} - 125.4 (c 0.14, \text{MeOH})$ ; ESI-MS  $m/z$  467  $[M + Na]^+$ , 443  $[M - H]^-$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)  $\delta$ : 7.50 (1H, s, H-3), 5.65 (1H, ddd,  $J = 16.8, 10.2, 8.4$  Hz, H-8), 5.49 (1H, m, H-6), 5.47 (1H, m, H-7), 5.44 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-1), 5.16 (1H, d,  $J = 16.8$  Hz, H-10a), 5.12 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz, H-10b), 4.66 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 3.83 (1H, dd,  $J = 1.8, 12.0$  Hz, H-6'a), 3.60 (1H, dd,  $J = 6.8, 12.0$  Hz, H-6'b), 3.61 (3H, s, 1"-OMe), 3.60 (3H, s, 11-OMe), 3.32 (1H, m, H-5), 3.31 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-3'), 3.25 (1H, m, H-5'), 3.22 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-4'), 3.13 (1H, dd,  $J = 7.8, 8.0$  Hz, H-2'), 3.01 (2H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-2''), 2.52 (1H, td,  $J = 7.8, 4.5$  Hz, H-9);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz)  $\delta$ : 174.0 (C-1''), 168.8 (C-11), 154.2 (C-3), 135.8 (C-8), 133.6 (C-6), 126.5 (C-7), 118.8 (C-10), 109.5 (C-4), 100.2 (C-1'), 97.4 (C-1), 78.5 (C-5'), 78.0 (C-3'), 74.7 (C-2'), 71.5 (C-4'), 62.8 (C-6'), 52.3 (1"-OMe), 51.8 (11-OMe), 46.3 (C-9), 39.6 (C-5), 38.2 (C-2'')。以上数据与文献 [28] 报道 adinoside A 的数据一致。该化合物的结构及其 NMR 数据归属得到 2D NMR 图谱解析的确定。

化合物 2 白色无定形固体,  $[\alpha]_D^{20} - 162.4 (c 0.21, \text{MeOH})$ ; (+) -HR-ESI-MS  $m/z$  495.148 0  $[M + Na]^+$  (calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{Na}$ , 495.147 3);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.28 (1H, s, H-12), 7.11 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-3), 5.67 (1H, s, H-1), 4.73 (1H, br s, H-8), 4.43 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1'), 3.68 (1H, br d,  $J = 12.0$  Hz, H-6'a), 3.49 (3H,

s, 11-OMe), 3.55 (3H, s, 14-OMe), 3.40 (1H, dd,  $J = 12.0, 6.6$  Hz, H-6'b), 3.14 (1H, m, H-5'), 3.12 (1H, t,  $J = 9.0$  Hz, H-3'), 2.99 (1H, t,  $J = 9.0$  Hz, H-4'), 2.92 (1H, dd,  $J = 9.0, 8.0$  Hz, H-2'), 2.91 (1H, m, H-5), 2.77 (1H, br d,  $J = 13.5$  Hz, H-6a), 2.59 (1H, br s, H-7), 2.27 (1H, br d,  $J = 6.5$  Hz, H-9), 1.87 (1H, d,  $J = 13.5$  Hz, H-10a), 1.65 (1H, m, H-6a), 1.61 (1H, br d,  $J = 13.5$  Hz, H-10b);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 166.3 (C-14), 166.2 (C-11), 157.5 (C-12), 150.3 (C-3), 109.6 (C-4), 108.0 (C-13), 97.8 (C-1'), 94.6 (C-1), 77.4 (C-5'), 76.7 (C-3'), 73.1 (C-2'), 72.4 (C-8), 70.2 (C-4'), 61.3 (C-6'), 50.7 (OMe-14), 50.6 (OMe-11), 41.6 (C-9), 29.0 (C-10), 28.4 (C-6), 23.5 (C-7), 22.7 (C-5)。以上数据与文献 [29] 报道 stryposinose 的数据一致。该化合物的结构及其 NMR 数据归属得到 2D NMR 图谱解析的确定。

化合物 3 白色无定形粉末; ESI-MS  $m/z$  293  $[M + Na]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.32 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-2, H-6), 7.23 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-3, H-5), 7.17 (1H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-4), 4.83 (1H, d,  $J = 11.5$  Hz, H-7a), 4.57 (1H, d,  $J = 11.5$  Hz, H-7b), 4.26 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1'), 3.80 (1H, dd,  $J = 2.0, 11.5$  Hz, H-6'a), 3.59 (1H, dd,  $J = 5.5, 11.5$  Hz, H-6'b), 3.27 ~ 3.14 (5H, m, H-2' ~ 5');  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz)  $\delta$ : 137.9 (C-1), 128.1 (C-2, C-6), 128.0 (C-3, C-5), 127.5 (C-4), 102.1 (C-1'), 76.9 (C-5'), 76.9 (C-3'), 74.0 (C-2'), 70.6 (C-7), 70.5 (C-4'), 61.6 (C-6')。以上数据与文献 [30] 中苯醇  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (benzyl alcohol  $\beta$ -D-glucoside) 的数据一致。

化合物 4 白色无定形粉末; ESI-MS  $m/z$  429  $[M + Na]^+$ , 405  $[M - H]^-$ ;  $[\alpha]_D^{20} - 2.4 (c 0.25, \text{MeOH})$ ; UV ( $\text{MeOH}$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) 209 (2.36) nm; IR  $\nu_{\text{max}}$  3394, 2921, 2849, 1713, 1646, 1468, 1419, 1301, 1245, 1216, 1119, 1079, 815, 722, 647  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.44 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-2''  $\rho''$ ), 7.32 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-3''), 7.26 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz, H-4''), 7.21 (1H, t,  $J = 8.5$  Hz, H-4), 6.68 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3), 6.53 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5), 5.32 (2H, s, H-1''), 4.88 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1') 3.82 (1H, d,  $J = 13.5$  Hz,

H-6'a), 3.60 (1H, dd,  $J = 13.5, 5.5$  Hz, H-6'b), 3.40~3.29 (4H, m, H-2'~5');  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz)  $\delta$ : 170.3 (C-7), 160.1 (C-2), 158.5 (C-6), 137.7 (C-1''), 134.3 (C-4), 129.8 (C-4'', 6''), 129.5 (C-3''~5''), 111.8 (C-5), 108.1 (C-1), 108.1 (C-3), 103.0 (C-1'), 78.6 (C-5'), 78.3 (C-3'), 75.2 (C-2'), 71.5 (C-4'), 68.4 (C-1''), 62.8 (C-6'). 以上数据与文献[31]报道苜蓿基-2-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基-2,6-二羟基苯甲酸酯 (benzyl 2-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-2,6-dihydroxybenzoate) 的数据一致。该化合物的结构及其 NMR 数据归属得到 2D NMR 图谱解析的进一步确证。

**化合物 5** 无色胶状物;  $[\alpha]_D^{20} - 12.4$  ( $c$  0.13, MeOH);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)  $\delta$ : 7.53 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz, H-6), 7.04 (1H, dd,  $J = 3.0, 8.4$  Hz, H-4), 6.67 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3), 4.71 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1'), 3.84 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd,  $J = 3.6, 12.0$  Hz, H-6'b), 3.35~3.41 (4H, m, H-2'~5');  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 150 MHz)  $\delta$ : 175.7 (C-7), 158.0 (C-5), 150.9 (C-2), 123.8 (C-4), 120.2 (C-1), 119.6 (C-6), 117.5 (C-3), 103.7 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.3 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.5 (C-6')。以上数据结合 2D NMR 和 NOE 差谱分析确证该化合物的结构为 2,5-二羟基苯甲酸-5-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (gentisic acid 5-O- $\beta$ -D-glucopyranoside)。尽管文献报道了该化合物的结构,但是文献中报道的数据与以上数据差别显著,故推测文献[32]中结构确定有误。

**化合物 6** 无色胶状物; ESI-MS  $m/z$  349  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 365  $[\text{M} + \text{K}]^+$ ;  $[\alpha]_D^{20} - 31.8$  ( $c$  0.09, MeOH);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.03 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.77 (1H, s, H-2), 6.67 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 5.89 (1H, m, H-8), 5.00 (1H, d,  $J = 16.5$  Hz, H-9a), 4.97 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz, H-9b), 4.78 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1'), 3.81 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-6'a), 3.78 (3H, s, 2-OMe), 3.63 (1H, dd,  $J = 5.0, 12.0$  Hz, H-6'b), 3.41 (2H, m, H-7), 3.25~3.33 (4H, m, H-2'~5');  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz)  $\delta$ : 151.1 (C-3), 146.6 (C-4), 139.3 (C-8), 136.8 (C-1), 122.4 (C-6), 118.6 (C-5), 116.1 (C-9), 114.4 (C-2), 103.4 (C-1'), 78.5 (C-3'), 78.1 (C-5'), 75.2 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.8 (C-6'), 57.0 (2-OMe),

41.1 (C-7)。以上数据与文献[33]报道丁香油酚- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (eugenyl  $\beta$ -D-glucopyranoside) 的数据一致。

**化合物 7** 无色胶状物; ESI-MS  $m/z$  482  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 497  $[\text{M} + \text{K}]^+$ ;  $[\alpha]_D^{20} - 30.4$  ( $c$  0.27, MeOH);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 600 MHz)  $\delta$ : 7.05 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-5), 6.78 (1H, d,  $J = 1.0$  Hz, H-2), 6.68 (1H, dd,  $J = 1.0, 7.0$  Hz, H-6), 5.95 (1H, m, H-8), 5.19 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, 2'-OH), 5.10 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz, 3''-OH), 5.09 (1H, d,  $J = 5.4$  Hz, 4'-OH), 5.07 (1H, brd,  $J = 16.8$  Hz, H-9a), 5.03 (1H,  $J = 10.2$  Hz, H-9b), 4.92 (1H, d,  $J = 5.4$  Hz, 3' 4''-OH), 4.89 (1H, d,  $J = 5.4$  Hz, 2''-OH), 4.80 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1'), 4.15 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 3.90 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-6'a), 3.74 (3H, s, 3-OMe), 3.64 (1H, dd,  $J = 5.4, 11.4$  Hz, H-5'a), 3.56 (1H, dd,  $J = 6.6, 12.0$  Hz, H-6'b), 3.45 (1H, m, H-5'), 3.29 (2H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-7), 3.24 (3H, m, H-2', 3', 4''), 3.15 (1H, m, H-4'), 3.05 (1H, dt,  $J = 4.8, 8.4$  Hz, H-3''), 2.94 (1H, ddd,  $J = 4.8, 7.2, 8.4$  Hz, H-2'), 2.91 (1H, dd,  $J = 10.8, 11.4$  Hz, H-5''b);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 150 MHz)  $\delta$ : 148.8 (C-3), 144.8 (C-4), 137.9 (C-8), 133.5 (C-1), 120.5 (C-6), 115.8 (C-5), 115.5 (C-9), 112.9 (C-2), 103.7 (C-1''), 100.3 (C-1'), 76.7 (C-3'), 76.4 (C-3''), 75.9 (C-5'), 73.4 (C-2''), 73.2 (C-2'), 69.5 (C-4'), 69.5 (C-4''), 68.1 (C-6'), 65.5 (C-5''), 55.6 (3-OMe), 38.3 (C-7)。以上数据与文献[34]报道的丁香油酚- $\beta$ -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 [eugenyl- $\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside] 数据一致。该化合物的结构及其 NMR 数据归属得到 2D NMR 图谱解析的确证。

**化合物 8** 白色无定形粉末; ESI-MS  $m/z$  605  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 621  $[\text{M} + \text{K}]^+$ , 581  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ;  $[\alpha]_D^{20} - 48.1$  ( $c$  0.30, MeOH); CD (MeOH) 220 ( $\Delta\epsilon + 3.59$ ), 237 ( $\Delta\epsilon - 6.95$ ), 269.5 ( $\Delta\epsilon - 3.39$ ) nm;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)  $\delta$ : 6.52 (1H, s, H-5), 6.35 (2H, s, H-2', H-6'), 4.17 (1H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-7'), 4.07 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1''), 3.81 (2H, m, H-9'a, 6'a), 3.80 (3H, s, 5-OMe), 3.69 (6H, s, 3', 5'-OMe), 3.63 (1H, dd,  $J = 5.5, 12.0$  Hz, H-6''b), 3.56 (1H, dd,  $J = 6.0, 10.0$  Hz, H-9'b), 3.55 (1H, dd,  $J = 6.0,$

10.0 Hz, H-9a)  $\delta$  3.54 (1H, dd,  $J = 6.0$ , 10.0 Hz, H-9b)  $\delta$  3.26 (3H, s, 3-OMe)  $\delta$  3.24 ~ 3.25 (3H, m, H-3", 4")  $\delta$  3.12 (1H, dd,  $J = 8.0$ , 9.5 Hz, H-2")  $\delta$  3.09 (1H, m, H-5")  $\delta$  2.61 (2H, m, H-7)  $\delta$  2.07 (1H, m, H-8')  $\delta$  1.63 (1H, m, H-8) ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta$ : 149.3 (C-5'), 149.3 (C-3'), 149.0 (C-3), 147.8 (C-5), 139.8 (C-1'), 139.2 (C-4), 134.9 (C-4'), 130.5 (C-1), 126.5 (C-2), 108.0 (C-6), 107.3 (C-2'), 107.3 (C-6'), 104.6 (C-1"), 78.5 (C-5"), 78.3 (C-3"), 75.4 (C-2"), 72.2 (C-4"), 71.8 (C-9), 66.5 (C-9'), 63.0 (C-6"), 60.4 (3-OMe), 57.2 (3'-OMe), 57.2 (5'-OMe), 56.9 (5-OMe), 46.9 (C-8'), 43.6 (C-7'), 41.5 (C-8), 34.1 (C-7)。以上数据与文献[35]报道的(-)-南烛木树脂酚 9-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 [( - )-lyoniresinol 9-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, 即(-)-lyoniresinol 2 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glucopyranoside]数据一致。

**化合物 9** 白色无定形粉末; ESI-MS  $m/z$  605 [M + Na]<sup>+</sup> 621 [M + K]<sup>+</sup> 581 [M - H]<sup>-</sup>; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +43.1 (c 0.57 MeOH); CD (MeOH) 224.5 ( $\Delta\epsilon$  -5.35) 245 ( $\Delta\epsilon$  +6.34), 273.5 ( $\Delta\epsilon$  +2.15) nm;  $^1\text{H-NMR}$  (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 6.52 (1H, s, H-6)  $\delta$  6.37 (2H, s, H-2', 6')  $\delta$  4.36 (1H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-7')  $\delta$  4.22 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1")  $\delta$  3.84 (1H, dd,  $J = 6.0$ , 10.0 Hz, H-9a)  $\delta$  3.80 (3H, s, 5-OMe)  $\delta$  3.78 (1H, dd,  $J = 1.5$ , 12.0 Hz, H-6"a)  $\delta$  3.69 (6H, s, 3', 5'-OMe)  $\delta$  3.59 (1H, dd,  $J = 5.5$ , 12.0 Hz, H-6"b)  $\delta$  3.58 (1H, dd,  $J = 5.5$ , 12.0 Hz, H-9'a)  $\delta$  3.49 (1H, dd,  $J = 6.5$ , 11.0 Hz, H-9'b)  $\delta$  3.39 (1H, dd,  $J = 4.0$ , 10.0 Hz, H-9a)  $\delta$  3.29 (3H, s, 3-OMe)  $\delta$  3.31 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-4")  $\delta$  3.23 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3")  $\delta$  3.16 (1H, dd,  $J = 8.0$ , 8.5 Hz, H-2")  $\delta$  3.19 (1H, m, H-5")  $\delta$  2.66 (1H, dd,  $J = 4.5$ , 15.0 Hz, H-7b)  $\delta$  2.56 (1H, dd,  $J = 15.0$ , 11.5 Hz, H-7a)  $\delta$  2.02 (1H, m, H-8')  $\delta$  1.67 (1H, m, H-8) ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta$ : 149.3 (C-3'), 149.3 (C-5'), 148.9 (C-3), 147.9 (C-5), 139.7 (C-1'), 139.2 (C-4), 134.7 (C-4'), 130.5 (C-1), 126.7 (C-2), 108.1 (C-6), 107.1 (C-2'), 107.1 (C-6'), 105.1 (C-1"), 78.5 (C-5"), 78.3 (C-3"), 75.4 (C-2"), 71.9 (C-4"), 71.7 (C-9), 66.5 (C-9'), 63.1 (C-6"), 60.4 (3-OMe), 57.1 (5'-OCH<sub>3</sub>), 57.1 (3'-OMe), 56.9 (5-OMe), 47.0 (C-8'), 43.1 (C-7'), 40.9 (C-8), 34.2 (C-7)。以上数据与文献[36]报道

(+) -南烛木树脂酚 9-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 [(+) -lyoniresinol 9-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, 即(+) -lyoniresinol 2 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glucopyranoside]的数据一致。

**化合物 10** 淡黄色粉末;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$ : 12.98 (1H, s, 5-OH)  $\delta$  7.92 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2', 6')  $\delta$  6.92 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3', 5')  $\delta$  6.85 (1H, s, H-3)  $\delta$  6.78 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8)  $\delta$  6.36 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6)  $\delta$  5.12 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-1")  $\delta$  3.75 (1H, m, H-5")  $\delta$  3.48 (2H, m, H-3", H-4")  $\delta$  3.20 (1H, m, H-2")  $\delta$  1.19 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6")。以上数据与文献[37]报道的芹菜素 7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷数据一致。

**化合物 11** 黄色粉末;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 600 MHz)  $\delta$ : 13.00 (1H, s, 5-OH)  $\delta$  10.00 (1H, s, 7-OH)  $\delta$  9.44 (1H, s, 4'-OH)  $\delta$  7.43 (1H, dd,  $J = 1.8$ , 7.8 Hz, H-6')  $\delta$  7.41 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2')  $\delta$  6.91 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5')  $\delta$  6.76 (1H, s, H-3)  $\delta$  6.74 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8)  $\delta$  6.38 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6)  $\delta$  5.13 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-1")  $\delta$  3.20 ~ 3.79 (4H, m, H-2" ~ 5")  $\delta$  1.20 (1H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-6")。以上数据与文献[38]报道的木犀草素 3'-O-L-鼠李糖苷数据基本一致。

**化合物 12** 白色无定形粉末; ESI-MS  $m/z$  455 [M - H]<sup>-</sup>;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 5.12 (1H, br s, H-12)  $\delta$  4.28 (1H, d,  $J = 4.5$  Hz, 3-OH)  $\delta$  2.99 (1H, dt,  $J = 10.5$ , 4.5 Hz, H-3)  $\delta$  2.09 (1H, d,  $J = 12.5$  Hz, H-48)  $\delta$  1.03 (3H, s, H-23)  $\delta$  0.90 (3H, s, H-27)  $\delta$  0.85 (3H, s, H-26)  $\delta$  0.74 (3H, s, H-24)  $\delta$  0.88 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, H-30)  $\delta$  0.81 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-29)  $\delta$  0.66 (3H, s, H-25) ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 178.4 (C-28), 138.3 (C-13), 124.7 (C-12), 76.9 (C-3), 54.9 (C-5), 52.5 (C-18), 47.1 (C-17), 46.9 (C-14), 41.7 (C-8), 38.6 (C-19), 38.5 (C-20), 38.4 (C-4), 38.4 (C-1), 36.4 (C-10), 36.4 (C-22), 32.8 (C-7), 30.3 (C-21), 28.3 (C-23), 27.6 (C-15), 27.1 (C-2), 23.9 (C-16), 23.4 (C-27), 22.9 (C-11), 21.2 (C-30), 18.1 (C-6), 17.1 (C-29), 17.0 (C-26), 16.2 (C-25), 15.4 (C-24)。以上数据与文献[39]报道熊果酸(ursolic acid)的数据一致。

**化合物 13** 白色无定形固体;  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 1.06 (1H, m, H-1a)  $\delta$  1.85 (1H, m, H-1b)  $\delta$  1.61 (1H, m, H-2a)  $\delta$  1.95 (1H, m, H-2b)  $\delta$  3.54

(1H, m, H-3) 2.27(1H, m, H-4a) 2.36(1H, m, H-4b) 5.38(1H, m, H-6) 1.98(2H, m, H-7) 1.52(1H, m, H-8) 0.93(1H, m, H-9) 1.02(1H, m, H-11a) 1.56(1H, m, H-11b) 1.18(1H, m, H-12a) 2.02(1H, m, H-12b) 1.01(1H, m, H-14) 1.08(1H, m, H-15a) 1.12(1H, m, H-15b) 1.83(1H, m, H-16a) 1.86(1H, m, H-16b) 1.12(1H, m, H-17) 0.68(3H, s, H-18) 1.00(3H, s, H-19) 1.36(1H, m, H-20) 0.92(3H, d,  $J=6.4$  Hz, H-21) 1.00(1H, s, H-22a) 1.34(1H, m, H-22b) 1.18(2H, m, H-23) 0.95(1H, m, H-24) 1.66(1H, m, H-25) 0.82(3H, d,  $J=6.8$  Hz, H-26) 0.84(3H, d,  $J=6.8$  Hz, H-27) 1.26(1H, brs, H-28) 0.84(3H, t,  $J=7.6$  Hz, H-29) 4.38(1H, d,  $J=7.7$  Hz, H-1') 3.35(1H, dd,  $J=7.7, 8.7$  Hz, H-2') 3.57(1H, dd,  $J=8.7, 9.9$  Hz, H-3') 3.38(1H, dd,  $J=9.9, 8.6$  Hz, H-4') 3.45(1H, m, H-5') 4.29(1H, dd,  $J=12.1, 1.7$  Hz, H-6'a) 4.42(1H, dd,  $J=5.3, 12.1$  Hz, H-6'b) 2.34(2H, t,  $J=7.6$  Hz, H-2'') 1.61(2H, m, H-3'') 1.28(2H, brs, H-4'') 1.26(20H, m, H-5'' ~ 14'') 1.30(2H, brs, H-15'') 0.88(3H, t,  $J=7.1$  Hz, H-16'');  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 37.3 (C-1), 29.7 (C-2), 79.5 (C-3), 38.9 (C-4), 140.3 (C-5), 122.2 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 36.7 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 11.8 (C-18), 19.3 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.0 (C-26), 19.8 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29), 101.2 (C-1'), 73.6 (C-2'), 75.9 (C-3'), 70.0 (C-4'), 74.0 (C-5'), 63.1 (C-6'), 174.7 (C-1''), 34.2 (C-2''), 24.9 (C-3''), 29.3 (C-4''), 29.5 (C-5''), 29.7 (C-6''), 29.7 (C-7''-C-12''), 29.4 (C-13''), 31.9 (C-14''), 22.7 (C-15''), 14.1 (C-16'')。以上数据与文献[40]报道 $\beta$ -谷甾醇-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷-6'-O-棕榈酸酯( $\beta$ -sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside-6'-O-palmitate)的数据一致。该化合物的结构及其NMR数据归属得到2D NMR图谱解析的确定。

**化合物14** 白色无定形粉末,  $[\alpha]_D^{20} + 321.8$  (c 0.14, MeOH); ESI-MS  $m/z$  287 [M + Na]<sup>+</sup>, 551 [2M + Na]<sup>+</sup>, 263 [M - H]<sup>-</sup>, 527 [2M - H]<sup>-</sup>; CD

(MeOH) 230.0 ( $\Delta\epsilon - 23.47$ ), 265.5 ( $\Delta\epsilon + 33.95$ ) nm;  $^1\text{H-NMR}$  (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 7.92(1H, d,  $J=15.5$  Hz, H-4), 6.38(1H, d,  $J=15.5$  Hz, H-5), 5.82(1H, s, H-8), 5.75(1H, s, H-2), 2.54(1H, d,  $J=17.0$  Hz, H-10a), 2.14(1H, d,  $J=17.0$  Hz, H-10b), 2.05(3H, s, H-15), 1.90(3H, s, H-14), 1.07(3H, s, H-12), 1.03(3H, s, H-13);  $^{13}\text{C-NMR}$  (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 197.2 (C-9), 167.1 (C-1), 163.1 (C-3), 151.0 (C-7), 138.3 (C-5), 128.6 (C-4), 127.3 (C-8), 118.6 (C-2), 80.0 (C-6), 50.3 (C-10), 42.2 (C-11), 24.7 (C-14), 23.5 (C-13), 21.2 (C-15), 19.1 (C-12)。以上数据与文献[41]报道脱落酸(abscisic acid)的数据一致。

**化合物15** 白色无定形粉末;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 10.69(1H, s, H-1), 7.92(1H, s, H-8), 6.48(1H, s, 2-NH<sub>2</sub>), 5.68(1H, d,  $J=6$  Hz, H-1'), 5.39(1H, brs, 2'-OH), 5.06(1H, brs, 3'-OH), 4.38(1H, dd,  $J=5.0, 6.0$  Hz, H-2'), 4.07(1H, dd,  $J=5.0, 4.5$  Hz, H-3'), 3.85(1H, ddd,  $J=4.5, 4.0, 14.4$  Hz, H-4'), 3.60(1H, dd,  $J=4.0, 14.4$  Hz, H-5'a), 3.51(1H, dd,  $J=4.0, 14.4$  Hz, H-5'b)。以上数据与文献[42]报道鸟苷(guanosine)的数据基本一致。

**化合物16** 白色无定形粉末; ESI-MS  $m/z$  125 [M - H]<sup>-</sup>;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 10.98(1H, brs, NH), 10.57(1H, brs, NH), 7.23(1H, brs, H-5), 1.71(3H, s, 6-Me);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 164.5 (C-1), 151.6 (C-3), 137.8 (C-5), 107.7 (C-6), 11.9 (6-Me)。由以上数据推定该化合物为5-甲基尿嘧啶(5-methyluracil)。

**化合物17** 白色无定形固体; ESI-MS  $m/z$  147 [M - H]<sup>-</sup>;  $^1\text{H-NMR}$  (Me<sub>2</sub>CO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 7.68(1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-2, 6), 7.66(1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-7), 7.43(3H, m, H-3 ~ 5), 6.53(1H, d,  $J=16.0$  Hz, H-8)。由以上数据确定该化合物为反式桂皮酸(*trans*-cinnamic acid)。

**化合物18** 白色无定形固体; ESI-MS  $m/z$  121 [M - H]<sup>-</sup>;  $^1\text{H-NMR}$  (CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz)  $\delta$ : 9.71(1H, s, H-7), 7.72(1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-2, 6), 6.86(1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-3, 5)。由以上数据确定该化合物为对羟基苯甲醛。

[参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977: 1403.
- [2] 赵国玲, 刘佳佳, 林丹. 金银花化学成分及药理研究进展[J]. 中成药 2002 24(12): 973.
- [3] 王天志, 李永梅. 金银花的研究进展[J]. 华西药学杂志, 2000 15(4): 292.
- [4] 石钺, 石任兵, 陆蕴如. 我国药用金银花资源、化学成分及药理研究进展[J]. 中国药理学杂志, 1999 34(11): 724.
- [5] 黄西峰. 金银花的研究概况及展望[J]. 中国中药杂志, 1997 22(4): 247.
- [6] Tae J, Han S W, Yoo J Y, et al. Anti-inflammatory effect of *Lonicera japonica* in proteinase-activated receptor 2-mediated paw edema[J]. Clin Chim Acta 2003 330(1/2): 165.
- [7] Xu Y, Oliverson B G, Simmons D L. Trifunctional inhibition of COX-2 by extracts of *Lonicera japonica*: direct inhibition, transcriptional and post-transcriptional down regulation[J]. J Ethnopharmacol 2007 111(3): 667.
- [8] 宫瑾瑾, 郝玉霞, 郝乃刚, 等. 金银花在体内抗氧化作用的实验研究[J]. 实用医药杂志 2006 23(5): 584.
- [9] 武雪芬, 景小琦, 李国茹. 金银花叶药用成分的提取及抑菌试验[J]. 天然产物研究与开发 2004 13(3): 43.
- [10] 马双成, 刘燕, 毕培曦, 等. 金银花药材中抗呼吸道感染黄酮类成分的定量研究[J]. 药物分析杂志 2006 26(4): 426.
- [11] 黄喜茹, 刘伟娜, 曹冬. 金银花的化学成分药理作用研究评析[J]. 中医学刊 2005 23(3): 418.
- [12] Song W X, Li S, Wang S J, et al. Pyridinium alkaloid-coupled secoiridoids from the flower buds of *Lonicera japonica* [J]. J Nat Prod 2008 71: 922.
- [13] Yu Y, Song W X, Zhu C G, et al. Homosecoiridoids from the flower buds of *Lonicera japonica* [J]. J Nat Prod 2011 74: 2151.
- [14] Kakuda R, Imai M, Yaoita Y, et al. Secoiridoid glycosides from the flower buds of *Lonicera japonica* [J]. Phytochemistry 2000 55(8): 879.
- [15] Tomassini L, Cometa M F, Serafini M, et al. Isolation of secoiridoid artifacts from *Lonicera japonica* [J]. J Nat Prod 1995 58(11): 1756.
- [16] 毕跃峰, 田野, 裴姗姗, 等. 金银花中裂环环烯醚萜苷类化学成分研究[J]. 中草药 2008 39(1): 18.
- [17] Mehrotra R, Singh C, Popli S P. Isolation of secoxyloganin from *Lonicera japonica* and its conversion into secologanin [J]. J Nat Prod 1988 51(2): 319.
- [18] Lee E J, Lee J Y, Kim J S, et al. Phytochemical studies on *Lonicerae* Flos (1) -isolation of iridoid glycosides and other constituents [J]. Nat Prod Sci 2010 16(1): 32.
- [19] 马双成, 刘燕, 毕培曦, 等. 金银花药材中抗呼吸道感染环烯醚萜苷类成分的定量研究[J]. 药物分析杂志 2006 26(8): 1039.
- [20] Kawai H, Kuroyanagi M, Ueno A. Iridoid glucosides from *Lonicera japonica* Thunb [J]. Chem Pharm Bull 1988 36(9): 3664.
- [21] Lee E J, Kim J S, Kim H P, et al. Phenolic constituents the flower buds of *Lonicera japonica* and their 5-lipoxygenase inhibitory activities [J]. Food Chem 2010 120: 134.
- [22] Tang D, Li H J, Chen J, et al. Rapid and simple method for screening of natural antioxidants from Chinese herb Flos *Lonicerae Japonicae* by DPPH-HPLC-DAD-TOF/MS [J]. J Sep Sci 2008 31(20): 3519.
- [23] 马双成, 毕培曦, 黄荣春. 金银花药材中抗呼吸道感染咖啡酰奎宁酸类成分的定量研究[J]. 药物分析杂志 2005 25(7): 751.
- [24] Choi C W, Jung H A, Kang S S, et al. Antioxidant constituents and a new triterpenoid glycoside from Flos *Lonicerae* [J]. Arch Pharm Res 2007 30(1): 1.
- [25] Son K H, Park J O, Chung K C, et al. Flavonoids from the aerial parts of *Lonicera japonica* [J]. Arch Pharm Res 1992 15: 365.
- [26] 赵琰玲, 尹莲. 金银花化学成分与有效成分提取研究进展[J]. 中草药, 2007 26(5): 521.
- [27] 黄丽瑛, 吕植桢, 李继彪, 等. 中药金银花化学成分的研究[J]. 中草药, 1996 27(11): 645.
- [28] Itoh A, Fujii K, Tomatsu S, et al. Six secoiridoid glucosides from *Adina racemosa* [J]. J Nat Prod 2003 66: 1212.
- [29] Itoh A, Oya N, Kawaguchi E, et al. Secoiridoid glucosides from *Strychnos spinosa* [J]. J Nat Prod 2005 68: 1434.
- [30] Seigler D S, Pauli G F, Nahrstedt A, et al. Cyanogenic allosides and glucosides from *Passiflora edulis* and *Carica papaya* [J]. Phytochemistry 2002 60: 873.
- [31] Brigida D A, Marina D G, Antonio F, et al. Potential allelochemicals from *Sambucus nigra* [J]. Phytochemistry 2001 58: 1073.
- [32] Yahara S, Satoshiro M, Nishioka I, et al. Isolation and characterization of phenolic compounds from *Coptidis rhizoma* [J]. Chem Pharm Bull 1985 33(2): 527.
- [33] Shimoda K, Kondo Y, Nishida T, et al. Biotransformation of thymol, carvacrol, and eugenol by cultured cells of *Eucalyptus perriniana* [J]. Phytochemistry 2006 67: 2256.
- [34] Strauexnger M, Knapp H, Watanabe N, et al. Three novel eugenol glycosides from rose flowers *Rosa damascena* mill [J]. Nat Prod Lett 1999 13(1): 5.
- [35] Achenbach H, Benirschke M, Torrenegra R. Alkaloids and other compounds from seeds of *Tabernaemontana cymosa* [J]. Phytochemistry 1997 45(2): 325.
- [36] Kiem P V, Quang T H, Huong T T, et al. Chemical constituents of *Acanthus ilicifolius* L. and effect on osteoblastic MC<sub>3</sub>T<sub>3</sub>E<sub>1</sub> cells [J]. Arch Pharm Res 2008 31(7): 823.
- [37] 张现涛, 汪豪, 殷志琦, 等. 华东唐松草的化学成分[J]. 中国药科大学学报 2007 38(1): 21.
- [38] Nakanishi T, Inatomi Y, Arai S, et al. New luteolin 3'-O-acylated rhamnosides from leaves of *Bursera graveolens* [J]. Heterocycles, 2003 60(9): 2077.
- [39] 陈云, 王国凯, 武璨, 等. 红花龙胆化学成分研究[J]. 中国中药杂志 2013 38(3): 362.

- [40] Nguyen A T ,Malonne H ,Duez P ,et al. Cytotoxic constituents from *Plumbago zeylanica* [J]. *Fitoterapia* 2004 ,75: 500. Chem ,1996 ,44: 2053.
- [41] Ferreres F ,Andrade P ,Francisco A ,et al. Natural occurrence of abscisic acid in heather honey and floral nectar [J]. *J Agric Food*
- [42] 李燕 ,王春兰 ,王芳菲 ,等. 铁皮石斛化学成分的研究 [J]. *中国中药杂志* 2010 ,35( 13) : 1715.

## Chemical constituents from flower buds of *Lonicera japonica*

WANG Fang ,JIANG Yue-ping ,WANG Xiao-liang ,LIN Sheng\* ,PU Peng-bin ,ZHU Cheng-gen ,  
WANG Su-juan ,YANG Yong-chun ,SHI Jian-gong\*  
( *Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines ,Institute of Materia Medica ,  
Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College ,Beijing 100050 ,China* )

**[Abstract]** Eighteen compounds were isolated by a combination of various chromatographic techniques including column chromatography over macroporous resin ,MCI gel ,silica gel ,and sephadex LH-20 and reversed-phase HPLC. Their structures were elucidated by spectroscopic data analysis as adinoside A ( **1** ) , strypinoside ( **2** ) , benzyl alcohol  $\beta$ -glucopyranoside ( **3** ) , benzyl 2- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranosyl-2,6-dihydroxybenzoate ( **4** ) , gentisic acid 2- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside ( **5** ) , eugenyl  $\beta$ -D-glucopyranoside ( **6** ) , eugenyl- $\beta$ -xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -glucopyranoside ( **7** ) , ( - )-lyoniresinol 9- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside ( **8** ) , ( + )-lyoniresinol 9- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside ( **9** ) , apigenin-7- $O$ - $L$ -rhamnopyranoside ( **10** ) , luteolin-3'- $O$ - $L$ -rhamnoside ( **11** ) , ursolic acid ( **12** ) ,  $\beta$ -sitosterol-3 $\beta$ -glucopyranoside-6'- $O$ -palmitate ( **13** ) , abscisic acid ( **14** ) , guanosine ( **15** ) , 5-methyluracil ( **16** ) , *trans*-cinnamic acid ( **17** ) , and 4-hydroxybenzaldehyde ( **18** ) . These compounds were obtained from this plant for the first time.

**[Key words]** *Lonicera japonica*; iridoid glycosides; benzyl glycoside; phenolic glycosides; lignin glycosides; flavone glycosides

doi: 10. 4268 /cjcm20130924

[责任编辑 孔晶晶]