

云南黄果冷杉黄酮类化学成分研究

肖琳婧¹, 殷志琦^{1*}, 张健², 张庆文³, 叶文才^{1,4}

1. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009

2. 江苏省中医药研究院 转化医学实验室, 江苏 南京 210028

3. 澳门大学中华医药研究院 中药质量研究国家重点实验室, 澳门特别行政区

4. 暨南大学 中药及天然药物研究所 中药药效物质基础及创新药物研究广东省高校重点实验室, 广东 广州 510632

摘要: 目的 对云南黄果冷杉 *Abies ernestii* var. *salouenensis* 干燥枝叶中黄酮类成分进行研究。方法 采用各种色谱技术进行分离纯化, 通过 NMR 等谱学方法鉴定化合物。结果 从云南黄果冷杉干燥枝叶 80%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为山柰酚 (1)、槲皮素 (2)、槲皮素-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (3)、丁香亭-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (4)、山柰酚-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (5)、山柰酚-3-*O*-(3'', 6''-二-反式-对-肉桂酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6)、落叶黄素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (7)、牡荆苷 (8)、槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (9)、芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (10)、异半皮桉苷 (11)、柚皮素 (12)、(-)-表没食子儿茶素 (13)、(+)-儿茶素 (14)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 7~11 和 13 为首次从冷杉属植物中分离得到。

关键词: 云南黄果冷杉; 落叶黄素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷; 牡荆苷; 异半皮桉苷; (-)-表没食子儿茶素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)11- 1376 - 04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.11.003

Studies on flavonoids from *Abies ernestii* var. *salouenensis*

XIAO Lin-jing¹, YIN Zhi-qi¹, ZHANG Jian², ZHANG Qing-wen³, YE Wen-cai^{1,4}

1. Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

2. Laboratory of Translational Medicine, Jiangsu Provincial Academy of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China

3. State Key Laboratory of Quality Research in Chinese Medicine and Institute of Chinese Medical Sciences, University of Macau, Macao SAR, China

4. Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products & Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of Traditional Chinese Medicine and New Drugs Research, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the branches and leaves of *Abies ernestii* var. *salouenensis*. **Methods** Some chromatographic methods were applied to isolating pure compounds and their structures were elucidated by spectroscopic methods. **Results** Fourteen compounds were obtained and identified as kaempferol (1), quercetin (2), quercetin-3-*O*- α -L-rhamnoside (3), syringetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside (4), kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside (5), kaempferol-3-*O*- β -D-(3'', 6''-di-*E*-*p*-coumaroyl)-glucopyranoside (6), laricitrin-3-*O*- β -D-glucopyranoside (7), vitexin (8), quercetin-7-*O*- β -D-glucopyranoside (9), apigenin-7-*O*- β -D-glucopyranoside (10), isohemiphloin (11), naringenin (12), (-)-epigallocatechin (13), and (+)-catechin (14). **Conclusion** All the compounds are isolated from this plant for the first time, and compounds 7~11 and 13 are firstly isolated from the plants in *Abies* Mill.

Key words: *Abies ernestii* Rehd. var. *salouenensis* (Borderes-Rey et Gaussen) Cheng et L. K. Fu; laricitrin-3-*O*- β -D-glucopyranoside; vitexin; isohemiphloin; (-)-epigallocatechin

收稿日期: 2013-03-05

基金项目: 天然药物活性组分与药效国家重点实验室资助项目 (ZJ11175); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (JKY2011086); 澳门特别行政区科学技术发展基金 (013/2008/A1); “青蓝工程”资助项目

作者简介: 肖琳婧, 女, 在读硕士, 研究方向为中药及天然药物活性成分研究。

*通信作者 殷志琦 Tel: (025)86185371 E-mail: chyzq2005@126.com

冷杉属 *Abies* Mill. 是松科 (Pinaceae) 的一个重要属, 全属约有 50 种, 分布于亚洲、欧洲、北美、中美及非洲北部的高山地带。我国有 19 种 3 变种, 分布于东北、华北、西北、西南及浙江、台湾各省区的高山地带^[1]。其中一些药材民间用于感冒、胃痛、消化不良及血管、肺和性病的治疗。现代研究表明, 从该属植物中分离得到的一些化合物及其衍生物具有昆虫保幼、抗肿瘤、抗菌、抗溃疡、抗炎、抗高血压、止咳以及治疗一些中枢神经系统方面疾病的活性^[2]。云南黄果冷杉 *Abies ernestii* Rehd. var. *salouenensis* (Borderes-Rey et Gaussen) Cheng et L. K. Fu 在民间用于治疗高血压、感冒等疾病, 但其化学成分及药理活性尚未见报道。为寻找云南黄果冷杉活性成分, 本研究采用现代色谱分离方法和光谱鉴定技术, 从云南黄果冷杉干燥枝叶醇提物中分离并鉴定了 14 个化合物, 包括黄酮及其苷类 10 个: 山柰酚 (kaempferol, **1**)、槲皮素 (quercetin, **2**)、槲皮素-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷 (quercetin-3-*O*- α -L-rhamnoside, **3**)、丁香亭-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (syringetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside, **4**)、山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranoside, **5**)、山柰酚-3-*O*-(3'', 6''-二-反式-对-肉桂酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*- β -D-(3'', 6''-di-*E*-*p*-coumaroyl)-glucopyranoside, **6**]、落叶黄素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (laricitrin-3-*O*- β -D-glucopyranoside, **7**)、牡荆苷 (vitexin, **8**)、槲皮素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (quercetin-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **9**)、芹菜素-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (apigenin-7-*O*- β -D-glucopyranoside, **10**)、二氢黄酮及其苷类 2 个: 异半皮桉苷 (isohemiphloin, **11**)、柚皮素 (naringenin, **12**)、黄烷醇类 2 个: (-)-表没食子儿茶素 [(-)-epigallocatechin, **13**]、(+)-儿茶素 [(+)-catechin, **14**]。所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 化合物 **7**~**11**、**13** 为首次从冷杉属植物中分离得到。

1 仪器与试剂

X—4 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司); 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), 薄层色谱硅胶 GF254 和制备 TLC (烟台化工研究所); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司)。所用试剂均为市售分析纯。

云南黄果冷杉药材 2011 年 10 月采集于云南大理剑川, 经中国药科大学生药教研室濮社班教授鉴定为云南黄果冷杉 *Abies ernestii* Rehd. var. *salouenensis* (Borderes-Rey et Gaussen) Cheng et L. K. Fu 的枝叶, 标本 (20111026001) 保存于中国药科大学天然药物化学教研室。

2 提取与分离

干燥的云南黄果冷杉枝叶 17 kg, 80%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 3 h, 提取液减压浓缩至无醇味, 加水稀释后依次用氯仿、醋酸乙酯及正丁醇萃取。醋酸乙酯萃取部位 (280 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇梯度洗脱 (50:1 $\rightarrow$ 1:1), TLC 检识, 合并得到 5 个流分 (Fr. 1~5)。Fr. 1 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇梯度洗脱 (50:1 $\rightarrow$ 20:1), 再经制备 TLC 得化合物 **12** (20 mg)。Fr. 2 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 再经反复 Sephadex LH-20 柱色谱, 以纯甲醇、甲醇-水为洗脱剂纯化, 得化合物 **1** (20 mg)、**2** (40 mg)、**4** (30 mg)、**5** (20 mg)、**6** (20 mg)、**11** (40 mg)、**14** (60 mg)。Fr. 3 经反复 Sephadex LH-20 柱色谱, 以纯甲醇、甲醇-水为洗脱剂纯化, 得化合物 **3** (10 mg)。Fr. 4 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (15:1 $\rightarrow$ 5:1) 梯度洗脱, 再经反复 Sephadex LH-20 柱色谱, 以纯甲醇、甲醇-水为洗脱剂纯化, 结合重结晶得化合物 **7** (10 mg)、**8** (20 mg)、**9** (20 mg)、**10** (20 mg)、**13** (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末 (甲醇), mp>300 °C, 三氯化铝反应呈阳性, 浓硫酸-香草醛显黄色。与山柰酚对照品共薄层, 在 3 个展开系统 (氯仿-丙酮、氯仿-甲醇、石油醚-醋酸乙酯) 中的 R_f 值及显色行为一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **1** 为山柰酚。

化合物 **2**: 黄色粉末 (甲醇), mp>300 °C, 三氯化铝反应呈阳性, 浓硫酸-香草醛显黄色。与槲皮素对照品共薄层, 在 3 个展开系统 (氯仿-丙酮、氯仿-甲醇、石油醚-醋酸乙酯) 中的 R_f 值及显色行为一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **2** 为槲皮素。

化合物 **3**: 黄色粉末 (甲醇), mp 178~180 °C。盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, 浓硫酸-香草醛显黄色。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.66 (1H, s, 5-OH), 10.86 (1H, s, 7-OH), 9.70 (1H, s, 4'-OH), 9.33 (1H, s, 3'-OH), 7.30 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2'), 7.26 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.21 (1H,

d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.26 (1H, brs, H-1''), 0.82 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.7 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 157.3 (C-2), 156.4 (C-9), 148.4 (C-4'), 145.2 (C-3'), 134.2 (C-3), 121.1 (C-1'), 120.7 (C-6'), 115.6 (C-2'), 115.4 (C-5'), 104.1 (C-10), 101.8 (C-6), 98.7 (C-1''), 93.6 (C-8), 71.2 (C-4''), 70.6 (C-3''), 70.3 (C-2''), 70.0 (C-5''), 17.5 (C-6''). 以上波谱数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **3** 为槲皮素-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末 (甲醇), mp 214~216 °C。盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, 浓硫酸-香草醛显黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 10.86 (1H, brs, 7-OH), 9.17 (1H, s, 4'-OH), 7.49 (2H, s, H-2', 6'), 6.50 (1H, s, H-8), 6.22 (1H, s, H-6), 5.59 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 3.84 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.4 (C-4), 164.1 (C-7), 161.2 (C-5), 156.4 (C-2), 156.3 (C-9), 147.4 (C-3', 5'), 138.6 (C-4'), 133.2 (C-3), 119.8 (C-1'), 106.9 (C-2', 6'), 104.0 (C-10), 100.7 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.9 (C-8), 77.4 (C-5''), 76.4 (C-3''), 74.3 (C-2''), 69.8 (C-4''), 60.5 (C-6''), 56.2 (OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **4** 为丁香亭-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色粉末 (甲醇), mp 178~179 °C, 盐酸-镁粉和 Molish 反应均呈阳性, 浓硫酸-香草醛显黄色。与山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷对照品共薄层, 在 3 个展开系统 (醋酸乙酯-甲醇、氯仿-甲醇、正丁醇-醋酸-水) 中的 R_f 值及显色行为一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **5** 为山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末 (甲醇), mp 260~262 °C。盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, 浓硫酸-香草醛显黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.55 (1H, s, 5-OH), 10.86 (1H, s, 7-OH), 10.16 (1H, s, 4'-OH), 10.00 (2H, s, 4''', 4''''-OH), 8.00 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.60 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H- γ '''), 7.58 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2''', 6'''), 7.40 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2''', 6'''), 7.38 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H- γ '''), 6.87 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3''', 5'''), 6.80 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3''', 5'''), 6.43 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H- β '''), 6.16 (1H, d, $J = 15.1$ Hz, H- β '''), 5.58 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 5.03 (1H, t, $J = 9.4$ Hz, H-3''), 4.30 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-6''a), 4.10

(1H, m, H-6''b), 3.58 (1H, m, H-2''), 3.49 (1H, m, H-4''), 3.46 (1H, m, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.2 (C-4), 166.1 (C- α '''), 166.0 (C- α '''), 164.2 (C-7), 161.1 (C-5), 160.0 (C-4'), 159.8 (C-4'''), 159.7 (C-4'''), 156.6 (C-2), 156.3 (C-9), 144.7 (C- γ '''), 144.6 (C- γ '''), 132.9 (C-3), 130.8 (C-2', 6'), 130.1 (C-2''', 6''', 2''', 6'''), 125.2 (C-1'''), 124.9 (C-1'''), 120.6 (C-1'), 115.8 (C-3''', 5'''), 115.7 (C-3''', 5'''), 115.1 (C-3', 5'), 114.7 (C- β '''), 113.6 (C- β '''), 103.8 (C-10), 100.8 (C-1''), 98.8 (C-6), 93.7 (C-8), 76.8 (C-3''), 74.0 (C-5''), 72.1 (C-2''), 68.0 (C-4''), 62.6 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚-3-*O*-(3'', 6''-二-反式-对-肉桂酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末 (甲醇), mp 274~276 °C。盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, 浓硫酸-香草醛显黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 9.17 (1H, s, 4'-OH), 7.56 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.12 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6'), 6.41 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.56 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.4 (C-4), 164.2 (C-7), 161.2 (C-5), 156.3 (C-2), 156.3 (C-9), 147.5 (C-3'), 145.3 (C-5'), 137.4 (C-4'), 133.2 (C-3), 119.9 (C-1'), 109.4 (C-6'), 105.8 (C-2'), 104.0 (C-10), 100.8 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.5 (C-8), 77.4 (C-5''), 76.4 (C-3''), 74.3 (C-2''), 69.9 (C-4''), 60.7 (C-6''), 55.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[6-7], 故鉴定化合物 **7** 为落叶黄素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇), mp 263~264 °C。盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, 浓硫酸-香草醛显黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.17 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 10.33 (1H, s, 4'-OH), 8.02 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-6), 6.27 (1H, s, H-3), 4.69 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 182.1 (C-4), 164.0 (C-2), 162.5 (C-7), 161.1 (C-4'), 160.4 (C-5), 156.0 (C-9), 129.0 (C-2', 6'), 121.6 (C-1'), 115.8 (C-3', 5'), 104.0 (C-10), 102.4 (C-3), 98.1 (C-6), 81.8 (C-5''), 78.6 (C-1''), 73.4 (C-2''), 70.8 (C-3''), 70.5 (C-4''), 61.3 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为牡荆苷。

化合物 **9**: 黄色粉末 (甲醇), mp 221~223 °C, 盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, 浓硫酸-香

草醛显黄色。ESI-MS m/z : 463 $[M-H]^-$, 465 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$, 与槲皮素-7- O - β -D-吡喃葡萄糖苷对照品共薄层, 在3个展开系统(醋酸乙酯-甲醇、氯仿-甲醇、正丁醇-醋酸-水)中的 R_f 值及显色行为一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **9** 为槲皮素-7- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 黄色粉末(甲醇), mp 227~229 °C, 盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, 浓硫酸-香草醛显黄色。ESI-MS m/z : 431 $[M-H]^-$, 433 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{10}$, 与芹菜素-7- O - β -D-吡喃葡萄糖苷对照品共薄层, 在3个展开系统(醋酸乙酯-甲醇、氯仿-甲醇、正丁醇-醋酸-水)中的 R_f 值及显色行为一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **10** 为芹菜素-7- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 白色粉末(甲醇), mp 210~211 °C, 浓硫酸-香草醛显红色, 盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性。 1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 7.30 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.97 (1H, s, H-6), 5.36 (1H, dd, $J = 2.9, 12.5$ Hz, H-2), 4.54 (1H, brs, H-1"), 3.13 (1H, dd, $J = 12.6, 17.1$ Hz, H-3a), 2.74 (1H, dd, $J = 3.1, 17.1$ Hz, H-3b); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 198.1 (C-4), 167.3 (C-7), 164.2 (C-5), 164.2 (C-9), 159.1 (C-4'), 131.0 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 106.0 (C-8), 103.3 (C-10), 96.4 (C-6), 82.5 (C-5"), 80.5 (C-2), 80.2 (C-3"), 75.2 (C-1"), 72.7 (C-4"), 71.9 (C-2"), 62.9 (C-6"), 43.9 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[9-10], 故鉴定化合物 **11** 为异半皮苷。

化合物 **12**: 白色粉末(甲醇), mp 247~250 °C, 浓硫酸-香草醛显橙色。 1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 7.31 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 5.90 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.88 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.33 (1H, dd, $J = 3.0, 12.9$ Hz, H-2), 3.11 (1H, dd, $J = 12.9, 17.1$ Hz, H-3a), 2.70 (1H, dd, $J = 3.0, 17.1$ Hz, H-3b); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 197.8 (C-4), 168.4 (C-7), 165.5 (C-5), 164.9 (C-9), 159.0 (C-4'), 131.1 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 103.4 (C-10), 97.1 (C-6), 96.2 (C-8), 80.5 (C-2), 44.0 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **12** 为柚皮素。

化合物 **13**: 棕色粉末(甲醇), mp 219~221 °C, 浓硫酸-香草醛显红色。 1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 6.51 (2H, s, H-2', 6'), 5.94 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6),

5.91 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 4.75 (1H, s, H-2), 4.16 (1H, m, H-3), 2.85 (1H, dd, $J = 4.6, 16.8$ Hz, H-4a), 2.72 (1H, dd, $J = 3.1, 16.8$ Hz, H-4b); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 158.4 (C-7), 158.1 (C-9), 157.7 (C-5), 147.1 (C-3', 5'), 134.0 (C-4'), 131.9 (C-1'), 107.4 (C-2', 6'), 100.5 (C-10), 96.8 (C-6), 96.3 (C-8), 80.3 (C-2), 67.9 (C-3), 29.5 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **13** 为 (-)-表没食子儿茶素。

化合物 **14**: 白色粉末(甲醇), mp 175~177 °C, 浓硫酸-香草醛显红色。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.84 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.76 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6'), 6.72 (1H, dd, $J = 1.8, 8.3$ Hz, H-5'), 5.93 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 5.86 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 4.56 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2), 3.97 (1H, m, H-3), 2.85 (1H, dd, $J = 5.5, 16.1$ Hz, H-4), 2.51 (1H, dd, $J = 8.1, 16.1$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 157.8 (C-9), 157.5 (C-5), 156.9 (C-7), 146.2 (C-4'), 146.2 (C-3'), 132.3 (C-1'), 120.0 (C-6'), 116.1 (C-5'), 115.3 (C-2'), 100.9 (C-10), 96.4 (C-6), 95.5 (C-8), 82.9 (C-2), 68.8 (C-3), 28.5 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **14** 为 (+)-儿茶素。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第7卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1978.
- [2] Yang X W, Li S M, Shen Y H, *et al.* Phytochemical and biological studies of *Abies* species [J]. *Chem Biodiv*, 2008, 5(1): 56-81.
- [3] 项昭保, 陈海生, 王光利, 等. 蓝萼香茶菜化学成分研究 (II) [J]. *中成药*, 2010, 32(9): 1622-1623.
- [4] Jung H A, Kim J E, Chung H Y, *et al.* Antioxidant principles of *Nelumbo nucifera* stamens [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(4): 279-285.
- [5] 钟胜佳, 高岩, 王光利, 等. 油松松针中黄酮类成分的分离与鉴定 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2009, 26(11): 889-892.
- [6] Zhao J P, Pawar R S, Ali Z, *et al.* Phytochemical investigation of *Turnera diffusa* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70: 289-292.
- [7] Braca A, Bilia A R, Mendez J, *et al.* Myricetin glycosides from *Licania densiflora* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72: 182-185.
- [8] 冯世秀, 刘梅芳, 魏孝义, 等. 布渣叶中三萜和黄酮类成分的研究 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2008, 16(1): 51-56.
- [9] 管惠娟, 张雪, 姚新生, 等. 铁皮石斛化学成分的鉴定 [J]. *中草药*, 2009, 40(12): 1873-1876.
- [10] 郭丽冰, 孙丽丽, 邓琪, 等. 降香中黄酮类化学成分研究 (II) [J]. *中药材*, 2010, 33(6): 915-917.
- [11] 万近福, 杨昌红, 董明, 等. 珍珠菜的化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2011, 23(1): 59-62.
- [12] 李永利. 秦岭冷杉化学成分及其生物活性研究 [D]. 上海: 第二军医大学, 2009.