

桂野桐化学成分的研究

张艳军^{1,2}, 聂辉², 周德雄², 陈煌灿², 吴良登², 谭宏韬², 邓胜平², 李俊^{2*}

1. 钦州学院石油与化工学院, 广西 钦州 535000

2. 广西师范大学化学与药学学院, 省部共建药用资源化学与药物分子工程国家重点实验室, 广西 桂林 541004

摘要: 目的 研究桂野桐 *Mallotus conspurcatus* 中的化学成分。方法 采用各种色谱分离手段对桂野桐 75%乙醇粗提物的醋酸乙酯萃取部分进行分离纯化。运用 ¹H-NMR、¹³C-NMR、ESI-MS 等波谱方法以及与文献数据对比, 鉴定化合物结构。

结果 从桂野桐根中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 1,5-二羟基-3-甲氧基-7-甲基蒽醌(1)、(-)-丁香脂素(2)、2,3-二羟基-5,7-二-甲氧基-2,8-二甲基-6-(3-甲基-2-丁基)-吡喃-4-酮(3)、2,3-二氢-5,7-二羟基-2,6,8-三甲基-吡喃-4-酮(4)、paeoveitol B(5)、pinellic acid(6)、反式对羟基肉桂酸(7)、反式对甲氧基肉桂酸(8)、反式对羟基肉桂酸乙酯(9)、对羟基苯甲酸(10)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸(11)、3,4-二羟基苯甲酸(12)、阿魏酸(13)、丁香酸(14)、丁香酸乙酯(15)、1-正十六酸甘油酯(16)、没食子酸(17)和没食子酸乙酯(18)。**结论** 除化合物 3、4 和 13 外, 其余均为首次从野桐属植物中分离得到。

关键词: 野桐属; 桂野桐; paeoveitol B; 反式对羟基肉桂酸; 丁香酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)11-2172-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.11.003

Chemical constituents of *Mallotus conspurcatus*

ZHANG Yan-jun^{1,2}, NIE Hui², ZHOU De-xiong², CHEN Huang-can², WU Liang-deng², TAN Hong-tao², DENG Sheng-ping², LI Jun²

1. School of Petroleum and Chemical Engineering, Qinzhou University, Qinzhou 535000, China

2. State Key Laboratory for the Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources, School of Chemical & Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Mallotus conspurcatus*. **Methods** The ethyl acetate part of 75% ethanol extracts from *M. conspurcatus* was separated through chromatographic techniques. The isolates were identified on the basis of ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and ESI-MS data. **Results** Eighteen known compounds were isolated. They were 1,5-dihydroxy-3-methoxy-7-methyl-anthraquinone (1), (-)-syringaresinol (2), 2,3-dihydro-5,7-dihydroxy-2,8-dimethyl-6-(3-methyl-2-butenyl)-4H-1-benzo-4-one (3), 2,3-dihydro-5,7-dihydroxy-2,6,8-tri-methyl-4H-1-benzopyran-4-one (4), paeoveitol B (5), pinellic acid (6), *trans-p*-hydroxycinnamic acid (7), *trans-p*-methoxycinnamic acid (8), *trans-p*-hydroxy-ethyl cinnamate (9), *p*-hydroxybenzoic acid (10), 3-methoxy-4-hydroxybenzoic acid (11), 3,4-dihydroxybenzoic acid (12), ferulic acid (13), syringic acid (14), syringic acid ethyl ester (15), hexadecanoic acid 2,3-dihydroxy-propyl ester (16), galic acid (17), and ethyl gallate (18). **Conclusion** Besides compounds 3, 4, and 13, the other compounds are isolated from the plants of *Mallotus* Lour. for the first time.

Key words: *Mallotus* Lour.; *Mallotus conspurcatus* Croizat; paeoveitol B; *trans-p*-hydroxy cinnamic acid; syringic acid

桂野桐 *Mallotus conspurcatus* Croizat 为大戟科 (Euphorbiaceae) 野桐属 *Mallotus* Lour. 植物。国内主要分布在广西、云南、福建、河南、江苏、安徽、海南、陕西、江西等省^[1]。野桐属中多种植物被当作传统药物予以利用, 此属植物的成分有二萜、三

萜、黄酮、香豆素、苯并吡喃、香豆素并木脂素、多酚、鞣质等^[2-3], 生物活性有抗炎、抗肿瘤、抗氧化、镇痛、提高免疫力、增强记忆力等^[4-5]。目前对桂野桐的相关研究鲜见报道, 为了深入了解桂野桐的化学成分, 本研究利用硅胶、葡聚糖凝胶、半制

收稿日期: 2016-11-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21662004); 广西教育厅项目 (2017KY0779)

作者简介: 张艳军 (1980—), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为天然产物活性成分研究。E-mail: zhangyj201608@163.com.

*通信作者 李俊 (1964—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为天然产物活性成分研究。Tel: (0773)2120958 E-mail: lijun9593@gxnu.edu.cn

备 HPLC 等手段对桂野桐 75%乙醇粗提物的醋酸乙酯萃取部分进行了分离纯化,得到 18 个化合物,通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 ESI-MS 等波谱手段分别鉴定为: 1,5-二羟基-3-甲氧基-7-甲基蒽醌 (1,5-dihydroxy-3-methoxy-7-methyl-anthraquinone, **1**)、(-)-丁香脂素 [(-)-syringaresinol, **2**]、2,3-二羟基-5,7-二-甲氧基-2,8-二甲基-6-(3-甲基-2-丁基)-4*H*-1-吡喃-4-酮 [2,3-dihydro-5,7-dihydroxy-2,8-dimethyl-6-(3-methyl-2-butenyl)-4*H*-1-benzo-4-one, **3**]、2,3-二氢-5,7-二羟基-2,6,8-三甲基-4*H*-1-吡喃-4-酮 (2,3-dihydro-5,7-dihydroxy-2,6,8-trimethyl-4*H*-1-benzopyran-4-one, **4**)、paeoveitol B (**5**)、pinelllic acid (**6**)、反式对羟基肉桂酸 (*trans-p*-hydroxy-cinnamic acid, **7**)、反式对甲氧基肉桂酸 (*trans-p*-methoxy-cinnamic acid, **8**)、反式对羟基肉桂酸乙酯 (*trans-p*-hydroxy ethyl cinnamate, **9**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **10**)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸 (3-methoxy-4-hydroxy-benzoic acid, **11**)、3,4-二羟基苯甲酸 (3,4-dihydroxy-benzoic acid, **12**)、阿魏酸 (ferulic acid, **13**)、丁香酸 (syringic acid, **14**)、丁香酸乙酯 (syringic acid ethyl ester, **15**)、1-正十六酸甘油酯 (hexadecanoic acid 2,3-dihydroxy-propyl ester, **16**)、没食子酸 (galic acid, **17**) 和没食子酸乙酯 (ethyl gallate, **18**)。除化合物 **3**、**4** 和 **13** 外,其余化合物均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Agilent 1260 型半制备高效液相色谱仪(美国安捷伦科技公司); Bruker HCT ESI-MS 质谱(美国布鲁克·道尔顿公司); DRX-500M 核磁共振仪(瑞士布鲁克公司); DRX-400M 核磁共振仪(瑞士布鲁克公司); LC-3000 高效液相色谱仪(北京创新通恒公司); X-4 型显微熔点仪(北京泰克公司)。薄层色谱硅胶、柱色谱硅胶(青岛海洋化工有限公司), Sephadex LH-20(瑞典 GE Healthcare 公司), RP- C_{18} (加拿大 Silicycle 公司), MCI(日本三菱化学公司)。液相用甲醇为色谱纯(美国 Fisher 公司),其余试剂均为分析纯。

桂野桐采自广西靖西,由中国科学院广西植物所副研究员黄俞淞鉴定为桂野桐 *Mallotus conspurcatus* Croizat。植物标本(MC20140928)存放于广西师范大学环境与资源学院天然产物研究室。

2 提取与分离

桂野桐根 15.0 kg,粉碎后用 75%乙醇溶液提取($3 \times 50\text{ L}$),回收乙醇,得提取液浓缩红褐色浸膏 1.05 kg,水悬浮,用醋酸乙酯($5 \times 2\,000\text{ mL}$)萃取,经过减压浓缩合并后,得醋酸乙酯萃取物 180 g。将萃取物进行硅胶柱色谱($100 \sim 200$ 目, $10\text{ cm} \times 20\text{ cm}$),用石油醚-醋酸乙酯($100:0 \rightarrow 90:10 \rightarrow 80:20 \rightarrow 50:50 \rightarrow 0:100$)进行梯度洗脱,所得流分经 TLC 检测合并后,得到 5 个组分: Fr. A (5.2 g)、B (45.0 g)、C (17.5 g)、D (40.3 g)、E (35.2 g)。

Fr. B (45.0 g) 经 MCI 柱,用 90% MeOH 洗脱,洗脱物浓缩后经硅胶柱色谱($200 \sim 300$ 目, $8\text{ cm} \times 20\text{ cm}$),二氯甲烷-醋酸乙酯($100:0 \rightarrow 90:10 \rightarrow 80:20 \rightarrow 75:25 \rightarrow 50:50$)进行梯度洗脱,得 6 个组分 Fr. BI~BVI。Fr. BI (7.5 g) 经反复硅胶柱色谱,得化合物 **1** (3.5 mg) 和 **16** (5.8 mg)。Fr. BII (4.6 g) 经常压 C_{18} 和半制备高效液相色谱(流动相为甲醇-水 $60:40$) 分离,得化合物 **15** (3.2 mg)。Fr. BIV (5.6 g) 经半制备高效液相色谱用水和甲醇($80:20 \rightarrow 40:60 \rightarrow 20:80 \rightarrow 0:100$) 洗脱得 Fr. BIV-1~4。Fr. BIV-3 经 C_{18} 常压和半制备高效液相色谱分离(流动相为甲醇-水 $55:45$),得化合物 **5** (3.5 mg) 和 **6** (11.2 mg)。Fr. BVI (8.3 g) 经 Sephadex LH-20 甲醇洗脱,得化合物 **2** (16.7 mg)、**3** (6.0 mg) 和 **4** (7.3 mg)。

Fr. C (17.5 g) 经 MCI 柱,经 30%、60%、90% 甲醇和丙酮洗脱得 4 个组分 Fr. CI~CIV, Fr. CI (4.2 g) 经 C_{18} 柱色谱水和甲醇梯度($85:15 \rightarrow 70:30 \rightarrow 50:50 \rightarrow 25:75 \rightarrow 0:100$) 洗脱,得组分 Fr. CI-1~5。Fr. CI-1 经重结晶得化合物 **17** (92.3 mg)。Fr. CI-2 经半制备高效液相色谱(流动相为甲醇-水 $30:70$) 得化合物 **7** (8.0 mg)、**12** (7.5 mg) 和 **14** (12.1 mg), Fr. CI-3 经多次 Sephadex LH-20 甲醇洗脱,得化合物 **18** (20.1 mg)、**10** (5.2 mg)、**11** (7.7 mg) 和 **13** (5.0 mg), Fr. CII (5.1 g) 半制备高效液相色谱(流动相为甲醇-水 $40:60$) 得化合物 **8** (5.9 mg) 和 **9** (26.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 红色针晶(氯仿), mp $191.5 \sim 192.4\text{ }^\circ\text{C}$ 。ESI-MS m/z : 283 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 12.33 (1H, s, OH), 12.13 (1H, s, OH), 7.65 (1H, d, $J = 1.6\text{ Hz}$, H-2), 7.39 (1H, d, $J = 2.5\text{ Hz}$, H-8), 7.10 (1H, d, $J = 1.6\text{ Hz}$, H-4),

6.71 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 3.96 (3H, s, 3-OCH₃), 2.47 (3H, s, 7-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 190.2 (C-10), 181.8 (C-9), 166.0 (C-3), 164.9 (C-5), 162.3 (C-1), 147.0 (C-4a), 135.4 (C-8a), 135.4 (C-10a), 133.0 (C-7), 124.2 (C-8), 121.1 (C-4), 112.8 (C-9a), 108.1 (C-2), 106.4 (C-6), 56.0 (3-OMe), 21.8 (7-Me)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为 1,5-二羟基-3-甲氧基-7-甲基蒽醌。

化合物 **2**: 白色针状结晶 (甲醇), mp 173.2~174.1 °C。[α]_D²⁰ -9.0° (c 0.20, MeOH)。ESI-MS m/z : 417 [M-H]⁻, 分子式为 C₂₂H₂₆O₈。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.66 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.71 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-7, 7'), 4.26 (2H, dd, $J = 9.2, 6.8$ Hz, H-9 α , 9' α), 3.88 (2H, dd, $J = 9.2, 3.5$ Hz, H-9 β , 9' β), 3.84 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃), 3.14 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.3 (C-3, 3', 5, 5'), 136.2 (C-4, 4'), 133.1 (C-1, 1'), 104.4 (C-2, 2', 6, 6'), 87.6 (C-7, 7'), 72.8 (C-9, 9'), 56.8 (3, 3', 5, 5'-OCH₃), 55.5 (C-8, 8')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **2** 为 (-)-丁香脂素。

化合物 **3**: 黄色固体。ESI-MS m/z : 277 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₆H₂₀O₄。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 12.37 (1H, s, 5-OH), 6.23 (1H, s, 7-OH), 5.23 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-13), 4.48 (1H, dqd, $J = 12.5, 6.3, 3.5$ Hz, H-2), 3.36 (2H, d, $J = 7.3$ Hz, H-12), 2.66 (1H, dd, $J = 17.0, 12.5$ Hz, H-3), 2.59 (1H, dd, $J = 17.0, 3.5$ Hz, H-3), 1.99 (3H, s, H-17), 1.83 (3H, s, H-16), 1.76 (3H, s, H-15), 1.50 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 197.1 (C-4), 162.2 (C-7), 158.9 (C-5), 158.6 (C-9), 136.0 (C-14), 121.8 (C-13), 105.8 (C-6), 103.1 (C-8), 102.8 (C-10), 73.8 (C-2), 43.6 (C-3), 26.0 (C-15), 21.4 (C-12), 21.0 (C-11), 18.0 (C-16), 7.5 (C-17)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为 2,3-二羟基-5,7-二甲氧基-2,8-二甲基-6-(3-甲基-2-丁基)-4*H*-1-吡喃-4-酮。

化合物 **4**: 黄色针状晶体 (丙酮), mp 200.0~202.9 °C。ESI-MS m/z : 223 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₂H₁₄O₄。¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆) δ : 4.53 (1H, ddq, $J = 12.4, 6.3, 3.4$ Hz, H-2), 2.68 (1H, dd, $J = 17.1, 12.4$ Hz, H-3 α), 2.60 (1H, dd, $J = 17.1, 3.4$ Hz, H-3 β), 2.02 (6H, s, 6, 8-CH₃), 1.48 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, 2-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 197.8 (C-4), 163.2 (C-7), 159.9 (C-5), 157.9 (C-9), 104.3 (C-6),

103.1 (C-8), 102.7 (C-10), 74.8 (C-2), 43.6 (C-3), 21.0 (C-11), 8.0 (C-12), 7.5 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为 2,3-二氢-5,7-二羟基-2,6,8-三甲基-吡喃-4-酮。

化合物 **5**: 无色粉末。ESI-MS m/z : 183 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₀H₁₆O₃。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.00 (1H, m, H-2), 2.48 (1H, m, H-7 α), 2.34 (1H, dt, $J = 19.1, 5.1$ Hz, H-3 α), 2.12 (1H, m, H-7 β), 2.02 (2H, m, H-6 α , 3 β), 1.54 (1H, m, H-4), 1.23 (1H, td, $J = 12.4, 5.0$ Hz, H-6 β), 1.18 (6H, s, 8, 9-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 169.5 (C-10), 139.7 (C-2), 130.1 (C-1), 71.5 (C-5), 44.17 (C-4), 27.1 (C-3), 25.6 (C-7), 25.0 (C-8), 25.0 (C-9), 23.2 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为 paeoveitol B。

化合物 **6**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 329 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₈H₃₄O₅。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.75~5.63 (2H, m, H-1, 11), 4.05 (1H, dd, $J = 11.7, 6.2$ Hz, H-9), 3.91 (1H, t, $J = 5.6$ Hz, H-11), 3.42 (1H, dd, $J = 10.0, 4.2$ Hz, H-13), 2.27 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.62~1.56 (2H, m, H-3), 1.53 (2H, dd, $J = 8.4, 4.3$ Hz, H-8), 1.34 (16H, m, H-4~7, 14~17), 0.91 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 136.6 (C-11), 131.0 (C-10), 76.5 (C-12), 75.8 (C-13), 73.1 (C-9), 38.3 (C-8), 35.1 (C-2), 33.6 (C-14), 33.1 (C-16), 30.5, 30.4, 30.2 (C-4 or C-5 or C-6), 26.6 (C-15), 26.4 (C-7), 26.1 (C-3), 23.7 (C-17), 14.4 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 pinellic acid。

化合物 **7**: 无色针晶 (甲醇), mp 210.5~212.0 °C。ESI-MS m/z : 165 [M+H]⁺, 分子式为 C₉H₈O₃。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.60 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.45 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, 5), 6.28 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 169.8 (C-9), 159.7 (C-4), 145.5 (C-7), 129.8 (C-2, 6), 125.9 (C-1), 115.5 (C-3, 5), 114.2 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为反式对羟基肉桂酸。

化合物 **8**: 无色针状结晶 (丙酮), mp 186.2~188.1 °C。ESI-MS m/z : 179 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₀H₁₀O₃。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.65 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.42 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3', 5'), 6.30 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 3.81 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz,

CD₃OD) δ : 169.8 (C-9), 161.7 (C-4), 144.5 (C-7), 130.8 (C-2, 6), 127.9 (C-1), 117.2 (C-8), 115.2 (C-3, 5), 55.6 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道^[12]一致, 故鉴定化合物 **8** 为反式对甲氧基肉桂酸。

化合物 **9**: 白色针晶 (氯仿), mp 152.5~154.1 °C。ESI-MS m/z : 191 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₁H₁₂O₃。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.59 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.84 (2H, d, J = 8.1 Hz, H-3, 5'), 7.45 (2H, d, J = 8.1 Hz, H-2, 6), 6.30 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 4.21 (2H, q, J = 7.1 Hz, H-1'), 1.30 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-2'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.8 (C-9), 158.4 (C-4), 144.7 (C-7), 130.0 (C-2, 6), 127.0 (C-1'), 116.0 (C-3, 5), 115.40 (C-8), 60.5 (C-1'), 14.4 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为反式对羟基肉桂酸乙酯。

化合物 **10**: 无色针晶 (甲醇), mp 213.1~214.8 °C。ESI-MS m/z : 137 [M-H]⁻, 分子式为 C₇H₆O₃; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.88 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3, 5)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 170.0 (C-7), 163.4 (C-4), 133.0 (C-2, 6), 122.7 (C-1), 116.0 (C-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **11**: 白色晶体 (甲醇), mp 248.9~250.1 °C。ESI-MS m/z : 167 [M-H]⁻, 分子式为 C₈H₈O₄。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.57~7.53 (2H, m, H-2, 6), 6.83 (1H, dd, J = 8.7, 1.6 Hz, H-5), 3.89 (3H, s, 4-OMe); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 170.2 (C-7), 152.6 (C-3), 148.6 (C-4), 125.2 (C-1), 123.2 (C-6), 115.8 (C-2), 113.8 (C-5), 56.4 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸。

化合物 **12**: 白色针晶 (醋酸乙酯), mp 199.4~201.2 °C。ESI-MS m/z : 153 [M-H]⁻, 分子式为 C₇H₆O₄。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.46~7.40 (2H, m, H-2, 6), 6.79 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 170.4 (C-7), 152.1 (C-4), 146.4 (C-3), 123.9 (C-6), 123.5 (C-1), 118.2 (C-2), 116.1 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为 3,4-二羟基苯甲酸。

化合物 **13**: 淡黄色针晶 (甲醇), mp 169.2~172.3 °C。ESI-MS m/z : 193 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₀H₁₀O₄。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.59 (1H,

J = 15.9 Hz, H-7), 7.18 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 7.06 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-6), 6.81 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.32 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 3.89 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 169.9 (C-9), 149.9 (C-4), 149.1 (C-3), 146.8 (C-7), 126.3 (C-1), 123.5 (C-6), 116.5 (C-5), 116.2 (C-8), 111.7 (C-2), 56.5 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 鉴定化合物 **13** 为阿魏酸。

化合物 **14**: 无色针晶 (甲醇), mp 203.2~204.7 °C。ESI-MS m/z : 197 [M-H]⁻, 分子式为 C₉H₁₀O₅。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.33 (2H, s, H-2, 6), 3.88 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 170.0 (COOH), 148.8 (C-3, 5), 141.7 (C-4), 122.1 (C-1), 108.3 (C-2, 6), 56.8 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **14** 为丁香酸。

化合物 **15**: 无色针晶 (丙酮), mp 79.2~80.3 °C。ESI-MS m/z : 225 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₁H₁₄O₅。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.22 (2H, s, H-2), 4.23 (2H, q, J = 7.1 Hz, H-1'), 3.79 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 1.28 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-2'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 168.0 (C-7), 147.8 (C-3, 5), 139.7 (C-4), 122.1 (C-1), 108.8 (C-2, 6), 62.1 (C-8), 56.8 (3, 5-OCH₃), 15.8 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为丁香酸乙酯。

化合物 **16**: 无定形固体, ESI-MS m/z : 331 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₉H₃₈O₄。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.20 (1H, dd, J = 11.7, 4.6 Hz, H-1a), 4.14 (1H, dd, J = 11.6, 6.2 Hz, H-1b), 3.93 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, m, H-3a), 3.60 (1H, m, H-3b), 2.35 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-2'), 1.65 (2H, m, H-3'), 1.27 (24H, d, J = 19.2 Hz, H-4'~15'), 0.87 (3H, t, J = 6.9 Hz, H-16'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 174.5 (C-1'), 70.4 (C-2), 65.3 (C-1), 63.5 (C-3), 34.3 (C-2'), 32.1 (C-3'), 29.8 (C-4'~8'), 29.7 (C-9'), 29.6 (C-10'), 29.5 (C-11'), 29.4 (C-12'), 29.3 (C-13'), 25.1 (C-14'), 22.8 (C-15'), 14.3 (C-16')。以上数据与文献报道对照基本一致^[18], 故鉴定化合物 **16** 为 1-正十六酸甘油酯。

化合物 **17**: 白色针晶 (甲醇), mp 237.2~239.1 °C; ESI-MS m/z : 169 [M-H]⁻, 分子式为 C₇H₆O₅。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.05 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 170.4 (-COOH), 146.3 (C-3, 5), 139.5 (C-4), 122.0 (C-1), 110.4 (C-2,

6)。并且与文献对照基本一致^[19], 确定化合物 **17** 为没食子酸。

化合物 **18**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 198 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_9H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.05 (2H, s, H-2, 6), 4.26 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-8), 1.33 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-9); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 168.6 (C-7), 146.5 (C-3, 5), 139.7 (C-4), 121.8 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 61.6 (C-8), 14.6 (C-9)。以上数据与文献对照基本一致^[19], 确定化合物 **18** 为没食子酸乙酯。

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 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [2] 林连波, 符小文, 艾朝晖, 等. 海南山苦茶叶的化学成分研究 I [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(6): 477-479.
- [3] 冯子明, 李福双, 徐建富, 等. 白背叶根化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(8): 1489-1491.
- [4] 陈德力, 张小坡, 吴海峰, 等. 野桐属植物化学成分及其药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2248-2264.
- [5] 张国文, 陈梦蓓. 野桐属植物化学成分研究概况 [J]. 药学通报, 1988, 23(6): 333-337.
- [6] Kazmi M H, Malik A, Hameed S, et al. An anthraquinone derivative from *Cassia italica* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(3): 761-763.
- [7] 仰 莲, 周勤梅, 彭 成, 等. 叠鞘石斛的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(15): 2193-2197.
- [8] An T Y, Hu L H, Cheng X F, et al. Benzopyran derivatives from *Mallotus apelta* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(2): 273-278.
- [9] Liang W J, Ma Y B, Geng C A, et al. Paeoveitols A-E from *Paeonia veitchii* [J]. *Fitoterapia*, 2015, 106: 36-40.
- [10] Nagai T, Kiyohara H, Munakata K, et al. Pinellic acid from the tuber of *Pinellia ternata* Breitenbach as an effective oral adjuvant for nasal influenza [J]. *Int Immunopharmacol*, 2002, 2(8): 1183-1193.
- [11] 纪明昌, 郭大乐, 蒋舜媛, 等. 石柑子中酚酸类化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(4): 609-612.
- [12] 常忠义, 龚维红. 丽江蚤缀的化学成分 [J]. 广西植物, 2005, 25(3): 278-280.
- [13] 杜文鹏, 徐 彭, 刘 波, 等. 毛竹笋化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2015, 46(3): 334-338.
- [14] 金 燕, 林 娜, 任少琳. 葫芦茶化学成分的研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2015, 25(4): 303-305.
- [15] 林建斌, 赵立春, 郭建忠, 等. 金荞麦地上部分化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(11): 1841-1844.
- [16] 吕小兰, 麦 曦, 郭 惠, 等. 乌饭树根化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(6): 917-919.
- [17] Jan C H, Thomas H. Orosensory-directed identification of astringent mouth feel and bitter-tasting compounds in red wine. [J]. *Agric Food Chem*, 2008, 56(4): 1376-1386.
- [18] 傅宏征, 楼之岑, 杨秀伟, 等. 腺梗豨莶的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 1997, 28(5): 259-262.
- [19] 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.