

石崖茶的化学成分研究(II)

吕旭辉^{1,2}, 李振麟^{1,2,3#}, 刘书霞², 兰太进⁴, 王新婕², 周小菊^{1,2}, 钱士辉^{1,2,3*}

1. 南京中医药大学附属省中西医结合医院, 江苏 南京 210028

2. 江苏省中医药研究院, 江苏 南京 210028

3. 江苏省农业种质资源保护与利用平台, 江苏 南京 210014

4. 广西中医药大学基础医学院, 广西 南宁 530022

摘要:目的 研究石崖茶(亮叶杨桐 *Adinandra nitida* 干燥叶)醋酸乙酯萃取部位的化学成分。方法 通过硅胶、凝胶 Sephadex LH-20、ODS 等多种柱色谱方法分离纯化, 运用 ¹H-NMR、¹³C-NMR、ESI-MS 等多种波谱技术鉴定化合物结构。结果 从石崖茶 75%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位分离鉴定出 14 个化合物, 包括 9 个黄酮类化合物: 芹菜素(1)、柚皮素(2)、木犀草素(3)、金圣草素(4)、表儿茶素(5)、槲皮素(6)、槲皮苷(7)、山茶苷 A(8)、山茶苷 B(9); 3 个酚酸类化合物: 对甲氧基苯酚(10)、原儿茶酸(11)、3,3',4,4'-四羟基联苯(12); 1 个香豆素类化合物东莨菪内酯(13)和棕榈酸(14)。结论 化合物 3、10~14 为首次从石崖茶中分离得到, 其中化合物 3、10、12 和 13 为首次从山茶科植物中分离鉴定。

关键词: 石崖茶; 木犀草素; 对甲氧基苯酚; 3,3',4,4'-四羟基联苯; 东莨菪内酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)06-1272-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.06.007

Chemical constituents from leaves of *Adinandra nitida* (II)

LV Xu-hui^{1,2}, LI Zhen-lin^{1,2,3}, LIU Shu-xia², LAN Tai-jin⁴, WANG Xin-jie², ZHOU Xiao-ju^{1,2}, QIAN Shi-hui^{1,2,3}

1. Affiliated Hospital of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210028, China

2. Jiangsu Province Academy of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China

3. Jiangsu Province Platform for Conservation and Utilization of Agricultural Germplasm, Nanjing 210014, China

4. School of Basic Medicine Science, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530022, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the ethyl acetate extract of the leaves of *Adinandra nitida*. **Methods** Several column chromatography including silica gel, Sephadex LH-20 gel, and ODS were applied in isolation and purification. The structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data from ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ESI-MS and so on. **Results** Nine flavonoids, three phenolic acids, and two other compounds were isolated and determined as apigenin (1), naringenin (2), luteolin (3), chrysoeriol (4), (-)-epicatechin (5), quercetin (6), quercitrin (7), camellianin A (8), camellianin B (9), *p*-methoxyphenol (10), protocatechuic acid (11), 3,3',4,4'-tetrahydroxybiphenyl (12), scopoletin (13), and palmitic acid (14). **Conclusion** Compounds 3, 10—14 are firstly isolated from the plant of *A. nitida* and compounds 3, 10, 12, and 13 are obtained from *Theaceae* for the first time.

Key words: dry leaves of *Adinandra nitida*; luteolin; *p*-methoxyphenol; 3,3',4,4'-tetrahydroxybiphenyl; scopoletin

石崖茶, 又名石芽茶、石岩茶, 为山茶科杨桐属植物亮叶杨桐 *Adinandra nitida* Merr. ex Li 的干燥叶, 分布于广东南部和中部、广西南部及贵州东南部等地, 生长于海拔 500~1 000 m 的沟谷溪

边、林缘、林中或石岩边^[1], 是广西瑶族、壮族等少数民族地区具有悠久应用历史的茶饮料植物, 还具有消炎、清热解毒和降压等功效^[2], 民间用于治疗腮腺炎、痢疾、高血压等疾病^[3]。石崖茶主要含有

收稿日期: 2017-07-24

基金项目: 江苏省科技基础设施建设计划(BM2014047); 广西自然科学基金项目(2016GXNSFBA380200); 广西中医药大学校级课题(YB14001)

作者简介: 吕旭辉(1989—), 男, 河南偃师人, 南京中医药大学在读硕士研究生。

*通信作者 钱士辉 E-mail: njqsh2005@126.com

#并列第一作者 李振麟(1982—), 男, 四川南充人, 江苏省中医药研究院助理研究员。

黄酮、酚酸类、三萜和多糖等成分,其中黄酮含量高达 28.4%,为植物中所罕见^[4]。为了明确石崖茶的主要活性成分,本课题组在前期研究^[5-6]基础上,对石崖茶醋酸乙酯萃取部位的化学成分进行系统研究,共分离鉴定了 15 个成分,包括 9 个黄酮类化合物、3 个酚酸类化合物、1 个香豆素和 2 个其他类成分,分别为芹菜素(apigenin, **1**)、柚皮素(naringenin, **2**)、木犀草素(luteolin, **3**)、金圣草素(chrysoeriol, **4**)、表儿茶素[(-)-epicatechin, **5**]、槲皮素(quercetin, **6**)、槲皮苷(quercitrin, **7**)、山茶苷 A(camellianin A, **8**)、山茶苷 B(camellianin B, **9**)、对甲氧基苯酚(*p*-methoxyphenol, **10**)、原儿茶酸(protocatechuic acid, **11**)、3,3',4,4'-四羟基联苯(3,3',4,4'-tetrahydroxybiphenyl, **12**)、东莨菪内酯(scopoletin, **13**)和棕榈酸(palmitic acid, **14**)。其中化合物 **3**、**10**~**14** 为首次从石崖茶中分离得到,化合物 **3**、**10**、**12** 和 **13** 为首次从山茶科植物中分离鉴定。

1 仪器与材料

XT-4 数字显示显微熔点测定仪(温度未校正);Agilent 1100 系列 LC-MS D Trap 质谱仪;ULTRA SHIELD 400 plus 核磁共振仪(Bruker, TMS 内标);柱色谱硅胶(100~200、200~300 目,青岛海洋化工厂);薄层色谱 HSGF₂₅₄ 硅胶板(烟台江友硅胶开发有限公司);凝胶 Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech 公司);MCI 柱色谱材料(日本 Mitsubishi Chemical Corporation 公司, CHP20P, 70~150 μm);RP-C₁₈ (Merck 公司, 40~63 μm);试剂均为分析纯。

石崖茶药材购于广西金秀,经江苏省中医药研究院钱士辉研究员鉴定为山茶科杨桐属植物亮叶杨桐 *Adinandra nitida* Merr. ex Li 的干燥叶,标本(2014121501)存放于江苏省中医药研究院中药质量与代谢组研究室。

2 提取与分离

石崖茶 10 kg 用甲醇渗漉 3 次,合并浸提液,减压浓缩,回收甲醇,加水混悬分散,依次用石油醚、醋酸乙酯萃取,得到石油醚萃取部位浸膏 123.2 g、醋酸乙酯萃取部位浸膏 304.0 g。取醋酸乙酯部位经 100~200 目硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(50:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱,共得到 18 个流分(An-1~An-18)。An-1 经 200~300 目硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(9:1)洗脱,得到 3 个流分(An-1a~

An-1c), An-1c 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(石油醚-氯仿-甲醇 5:5:1 洗脱)得到化合物 **14** (10.2 mg); An-4 经 200~300 目硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(5:1)洗脱,重结晶后得到化合物 **13** (15.2 mg); An-5 经 200~300 目硅胶柱(石油醚-醋酸乙酯 20:1 $\rightarrow$ 5:1 梯度洗脱),结合 Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇洗脱)、甲醇重结晶得到化合物 **10** (11.1 mg); An-6 经 200~300 目硅胶柱(二氯甲烷-甲醇 150:1 洗脱),结合 Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇洗脱)得到化合物 **2** (7.4 mg); An-8 经 Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇洗脱)、反复硅胶柱(氯仿-甲醇 35:1 等度洗脱)及 RP-C₁₈ 柱(甲醇-水 70%~80% 梯度洗脱)得到化合物 **12** (9.3 mg)、**6** (32.0 mg); An-9 经 Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇洗脱)纯化后重结晶得到化合物 **11** (16.2 mg); An-10 经 MCI 柱(甲醇-水 30%~60% 梯度洗脱)、Sephadex LH-20 凝胶柱(氯仿-甲醇 1:1 洗脱)及甲醇重结晶得到化合物 **3** (7.78 mg) 和 **4** (14.8 mg); An-15 经硅胶柱(二氯甲烷-甲醇 5:1 洗脱)、RP-C₁₈ 柱(甲醇-水 40%~60% 梯度洗脱)及 Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇洗脱)得到化合物 **5** (15.6 mg) 和 **7** (25.0 mg); An-16 经硅胶柱(二氯甲烷-甲醇 14:1 洗脱)、反复 Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇洗脱)纯化得到化合物 **1** (45.5 mg); An-17 经 RP-C₁₈ 柱色谱,甲醇-水(0~100%) 梯度洗脱,重结晶得到化合物 **8** (307.0 mg),反复硅胶柱(氯仿-甲醇 5:1)洗脱得到化合物 **9** (124.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末(甲醇), AlCl₃ 显黄色荧光。ESI-MS m/z : 268.95 [M-H]⁻, 270.97 [M+H]⁺, 相对分子质量为 270。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 4'-OH), 10.38 (1H, s, 7-OH), 6.48 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 7.92 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为芹菜素。

化合物 **2**: 无色粉末(甲醇), $[\alpha]_D^{20}$ -17.92° (*c* 0.03, CH₃OH)。ESI-MS m/z : 271.04 [M-H]⁻, 相对分子质量为 272。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.13 (1H, s, 5-OH), 10.76 (1H, brs, 4'-OH), 9.56 (1H, brs, 7-OH), 5.42 (1H, dd, J = 12.8, 3.0 Hz, H-2), 3.24 (1H, dd, J = 17.1, 12.8 Hz, H-3 α) 和 2.66 (1H, dd, J =

17.1, 3.0 Hz, H-3 β) 为二氢黄酮特征氢信号, 7.30 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.77 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 5.86 (2H, s, H-6, 8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 78.4 (C-2), 42.0 (C-3), 196.4 (C-4), 163.5 (C-5), 95.8 (C-6), 166.7 (C-7), 95.0 (C-8), 162.9 (C-9), 101.8 (C-10), 128.9 (C-1'), 128.3 (C-2'), 115.2 (C-3'), 157.7 (C-4'), 115.2 (C-5'), 128.3 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为柚皮素。

化合物 **3**: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z 287.10 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 284.98 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 相对分子质量为 286。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 7.42 (2H, m, H-2', 6'), 6.90 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.67 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.9 (C-2), 102.9 (C-3), 181.6 (C-4), 157.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.1 (C-7), 93.8 (C-8), 161.5 (C-9), 103.7 (C-10), 119.0 (C-1'), 113.4 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.7 (C-4'), 116.0 (C-5'), 121.5 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为木犀草素。

化合物 **4**: 黄绿色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 299.06 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 301.09 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, brs, 4'-OH), 9.97 (1H, brs, 7-OH), 7.58 (1H, dd, J = 8.9, 2.2 Hz, H-6'), 7.56 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 6.94 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-5'), 6.91 (1H, s, H-3), 6.59 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 3.90 (3H, s, 3'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.7 (C-2), 103.7 (C-3), 181.8 (C-4), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 164.1 (C-7), 94.0 (C-8), 157.3 (C-9), 103.2 (C-10), 121.5 (C-1'), 110.2 (C-2'), 150.7 (C-3'), 148.0 (C-4'), 115.8 (C-5'), 120.4 (C-6'), 56.0 (C-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为金圣草素。

化合物 **5**: 无色至褐色结晶 (甲醇), mp 313~314 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -67.80 $^{\circ}$ (c 0.1, CH₃CH₂OH)。ESI-MS m/z : 291.22 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.10 (1H, s, Ar-OH), 8.89 (1H, s, Ar-OH), 8.75 (2H, brs, 2 $\times$ Ar-OH), 6.89 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 6.66 (1H, dd, J = 8.2, 1.6 Hz, H-6'), 6.64 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 5.89 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 5.72 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-6), 4.74 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2), 4.01 (1H, brs, H-3), 2.68 (1H, dd, J = 16.4, 4.5 Hz, H-4a),

2.47 (1H, dd, J = 9.2, 4.5 Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 80.0 (C-2), 66.9 (C-3), 30.1 (C-4), 146.4 (C-5), 96.1 (C-6), 146.5 (C-7), 97.1 (C-8), 157.7 (C-9), 100.5 (C-10), 132.6 (C-1'), 116.7 (C-2'), 158.5 (C-3'), 158.2 (C-4'), 116.9 (C-5'), 119.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为表儿茶素。

化合物 **6**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 301.04 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 337.06 $[\text{M}+\text{Cl}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 10.78, 9.59, 9.37, 9.31 (1H, s, 4 $\times$ Ar-OH), 7.68 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, J = 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-2'), 6.41 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6)。以上数据及理化性质与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为槲皮素。

化合物 **7**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 447.15 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 449.10 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.65 (1H, s, 5-OH), 7.29 (1H, brs, H-2'), 7.25 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.39 (1H, brs, H-8), 6.20 (1H, brs, H-6), 5.25 (1H, s, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.8 (C-2), 134.7 (C-3), 178.2 (C-4), 161.8 (C-5), 99.2 (C-6), 164.7 (C-7), 94.1 (C-8), 156.9 (C-9), 104.5 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.9 (C-2'), 145.7 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.6 (C-6'), 102.3 (C-1''), 70.8 (C-2''), 71.0 (C-3''), 71.7 (C-4''), 70.5 (C-5''), 17.9 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **7** 为槲皮苷。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 643.08 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 621.07 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.76 (1H, s, 4'-OH), 10.21 (1H, s, 7-OH), 7.85 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.59 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.47 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.51 (1H, s, H-3), 5.38 (1H, d, J = 6.2 Hz, Glc-H-1), 5.16 (1H, d, J = 1.7 Hz, Rha-H-1), 1.85 (3H, s, COCH₃), 1.04 (3H, d, J = 6.1 Hz, Rha-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 162.2 (C-2), 105.8 (C-3), 175.6 (C-4), 157.1 (C-5), 99.1 (C-6), 160.2 (C-7), 96.3 (C-8), 158.7 (C-9), 107.4 (C-10), 121.4 (C-1'), 127.8 (C-2'), 115.8 (C-3'), 160.5 (C-4'), 115.8 (C-5'), 127.8 (C-6'), 99.6 (Glc-C-1), 72.2 (Glc-C-2), 76.5 (Glc-C-3), 76.7 (Glc-C-4), 73.4

(Glc-C-5), 62.9 (Glc-C-6), 97.1 (Rha-C-1), 69.7 (Rha-C-2), 70.5 (Rha-C-3), 70.3 (Rha-C-4), 68.6 (Rha-C-5), 17.9 (Rha-C-6), 170.1 (COCH₃), 20.3 (COCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **8** 为山茶苷 A。

化合物 **9**: 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 579.23 $[M+H]^+$, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.71 (1H, s, 4'-OH), 10.20 (1H, s, 7-OH), 7.85 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.57 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.51 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.50 (1H, s, H-3), 5.20 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, Rha-H-1), 5.13 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, Glc-H-1), 1.01 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, Rha-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 162.1 (C-2), 105.9 (C-3), 175.4 (C-4), 157.6 (C-5), 98.8 (C-6), 159.9 (C-7), 96.2 (C-8), 158.7 (C-9), 107.4 (C-10), 121.4 (C-1'), 127.8 (C-2'), 115.8 (C-3'), 160.5 (C-4'), 115.8 (C-5'), 127.8 (C-6'), 99.6 (Glc-C-1), 76.5 (Glc-C-2), 76.8 (Glc-C-3), 77.0 (Glc-C-4), 72.2 (Glc-C-5), 60.6 (Glc-C-6), 97.6 (Rha-C-1), 69.7 (Rha-C-2), 70.5 (Rha-C-3), 70.3 (Rha-C-4), 68.5 (Rha-C-5), 17.9 (Rha-C-6)。与化合物 **8** (山茶苷 A) 对照其 NMR 数据, 缺少乙酰基信号, 其他数据基本一致。经与文献波谱数据对照^[12], 鉴定化合物 **9** 为山茶苷 B。

化合物 **10**: 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 283.26 $[2M+Cl]^-$, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.98 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.88 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5), 3.91 (3H, s, 4-OCH₃)。根据以上数据推断化合物 **10** 为对甲氧基苯酚。

化合物 **11**: 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 177.22 $[M+Na]^+$, 153.21 $[M-H]^-$, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.30 (1H, brs, COOH), 9.66 (1H, brs, Ar-OH), 9.27 (1H, brs, Ar-OH), 7.33 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 7.28 (1H, dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.3 (COOH), 121.7 (C-1), 115.2 (C-2), 144.9 (C-3), 150.0 (C-4), 116.6 (C-5), 121.9 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 鉴定化合物 **11** 为原儿茶酸。

化合物 **12**: 黑褐色固体(甲醇), ESI-MS m/z : 219.15 $[M+H]^+$, 217.21 $[M-H]^-$, 253.18 $[M+Cl]^-$, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.91 (2H, s,

2×Ar-OH), 8.85 (2H, s, 2×Ar-OH), 6.88 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 2'), 6.77 (2H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6, 6'), 6.74 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5, 5'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 132.5 (C-1, 1'), 113.9 (C-2, 2'), 144.7 (C-3, 3'), 145.8 (C-4, 4'), 116.4 (C-5, 5'), 117.3 (C-6, 6')。与文献数据对照基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为 3,3',4,4'-四羟基联苯。

化合物 **13**: 黄棕色固体(氯仿), ESI-MS m/z : 192.99 $[M+H]^+$, 190.88 $[M-H]^-$, ¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 7.70 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-4), 7.14 (1H, s, H-5), 7.06 (1H, s, H-8), 6.32 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.78 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 161.9 (C-2), 112.9 (C-3), 144.5 (C-4), 110.0 (C-5), 146.7 (C-6), 153.5 (C-7), 104.6 (C-8), 151.6 (C-9), 111.6 (C-10), 56.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[15], 鉴定化合物 **13** 为东莨菪内酯。

化合物 **14**: 白色粉末(氯仿), ESI-MS m/z : 255.17 $[M-H]^-$, 279.16 $[M+Na]^+$, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.34 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-15), 1.31~1.20 (24H, m, 12×CH₂), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-16)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为棕榈酸。

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 (第五十卷, 第一分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] Zhang J, Yang J, Duan J C, et al. Quantitative and qualitative analysis of flavonoids in leaves of *Adinandra nitida* by high performance liquid chromatography with UV and electrospray ionization tandem mass spectrometry detection [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 532(1): 97-104.
- [3] 陈美珍, 余杰, 余纲哲, 等. 野生石芽茶营养成分与药用成分的分析 [J]. 天然产物研究与开发, 1996, 8(1): 84-86.
- [4] 李沼. 石崖茶类黄酮的提取及其生理活性的研究 [D]. 汕头: 汕头大学, 2006.
- [5] 刘书霞, 李振麟, 兰太进, 等. 石崖茶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(14): 2436-1440.
- [6] 刘元, 李振麟, 张宁宁, 等. 亮叶杨桐叶的化学成分研究 [J]. 中国民族民间医药, 2012, 21(17): 62-63.
- [7] 王英, 陈四宝, 倪洁, 等. 亮叶杨桐的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(5): 407-409.
- [8] 杨帆, 徐康平, 李福双, 等. 薄叶卷柏化学成分研究

- [J]. 中南药学, 2010, 8(7): 496-499.
- [9] 马俊利, 李 宁, 李 铄. 忍冬叶中黄酮类成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(1): 37-39.
- [10] 邱 挺, 林晓翠, 王碧玉. 仙草中表儿茶素的结构鉴定 [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(5): 798-800.
- [11] 李春梅, 王 涛, 张 伟, 等. 中药黄蜀葵花化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(10): 803-807.
- [12] 成桂仁, 金静兰, 文永新. 白茶中二种新黄酮甙的结构 [J]. 药学报, 1987, 22(3): 203-207.
- [13] 佟小静, 陈 重, 李 夏, 等. 油茶根化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(10): 1936-1938.
- [14] 付 琛, 陈 程, 周光雄, 等. 阳春砂仁化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2410-2412.
- [15] 张 颖, 杨增艳, 李 嘉, 等. 黄根抗肝纤维化活性部位的化学成分研究 [J]. 中国新药杂志, 2016, 25(24): 2868-2870.
- [16] 张艳玲, 程守前, 李友宾. 桃仁凝血因子 Xa 抑制活性部位分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(10): 43-46.