

## 荔枝核化学成分的分离与鉴定

刘 梦<sup>1</sup>, 李志峰<sup>2</sup>, 冯 宇<sup>1</sup>, 李东勳<sup>2</sup>, 张国松<sup>2</sup>, 奉建芳<sup>1,2\*</sup>, 陈 壮<sup>1,3\*</sup>

1. 广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530200

2. 江西中医药大学, 江西 南昌 330006

3. 广西中医药大学附属瑞康医院, 广西 南宁 530000

**摘要:** 目的 研究荔枝 *Litchi chinensis* 核的化学成分。方法 利用各种色谱技术进行分离, 运用现代光谱技术鉴定化合物结构。结果 从荔枝核 50%乙醇提取物中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为 5-反式香豆酰奎宁酸 (1)、3-*O*-反式香豆酰奎宁酸 (2)、根皮苷 (3)、柚皮苷 (4)、芦丁 (5)、柚皮素-7-*O*-芸香糖苷 (6)、山柰酚 3-*O*-(6-*O*-咖啡酰)-β-*D*-葡萄糖基-(1→2)-α-*L*-鼠李糖-7-*O*-α-*L*-鼠李糖苷 (7)、原花青素 A2 (8)、对羟基苯甲酸 (9)、原儿茶醛 (10)、对羟基苯甲醛 (11)、原儿茶酸 (12)、顺式对羟基肉桂酸 (13)、反式对羟基桂皮酸 (14)、falandin B (15)。结论 化合物 1、2、7、13~15 为首次从该属植物中分离得到, 也是首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 荔枝核; 5-反式香豆酰奎宁酸; 柚皮苷; 原花青素 A2; 顺式对羟基肉桂酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)15-3593-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.15.012

## Isolation and identification of chemical constituents from seeds of *Litchi chinensis*

LIU Meng<sup>1</sup>, LI Zhi-feng<sup>2</sup>, FENG Yu<sup>1</sup>, LI Dong-xun<sup>2</sup>, ZHANG Guo-song<sup>2</sup>, FENG Jian-fang<sup>1,2</sup>, CHEN Zhuang<sup>1,3</sup>

1. College of Pharmacy, Guangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanning 530200, China

2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

3. Ruikang Hospital Affiliated to Guangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanning 530000, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from *Litchi Semen*. **Methods** Different column chromatographic techniques were used to separate and purify the chemical constituents and their structures were elucidated by spectral analysis.

**Results** A total of 15 compounds were isolated and identified as 5-*p*-trans-coumaroylquinic acid (1), 3-*O*-trans-coumaroylquinic acid (2), phlorizin (3), naringin (4), rutin (5), naringenin-7-*O*-rutinoside (6), kaempferol 3-*O*-(6-*O*-caffeoyl)-β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)-α-*L*-rhamnopyranosyl-7-*O*-α-*L*-rhamnopyranoside (7), proanthocyanidin A-2 (8), *p*-hydroxybenzoic acid (9), protocatechuic aldehyde (10), *p*-hydroxybenzaldehyde (11), protocatechuic acid (12), *Z*-*p*-hydroxy-cinnamic acid (13), *E*-*p*-hydroxy-cinnamic acid (14), and 3,6-dihydroxy-5,11-epoxy-7Z-megastigmaen-9-one (15). **Conclusion** Compounds 1, 2, 7, 13—15 are isolated from the genus *Litchi* for the first time, and they are also isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Litchi Semen*; 5-*p*-trans-coumaroylquinic acid; naringin; proanthocyanidin A-2; *Z*-*p*-hydroxy-cinnamic acid

荔枝核是无患子科荔枝属植物荔枝 *Litchi chinensis* Sonn. 的干燥成熟种子, 又名荔仁、荔枝、大荔枝, 在《本草纲目》等古籍中均有记载, 性温, 味甘、微苦, 归肝、肾经。其功效为行气散结、祛寒止痛。荔枝核的主要化学成分为荔枝核皂苷、总

黄酮、挥发油、有机酸及酯、氨基酸、糖类及微量元素等。现代研究表明荔枝核具有多种药理作用, 临床上用于治疗肝脏疾患、糖尿病、肿瘤等, 具有较好疗效<sup>[1-4]</sup>。为了进一步研究分析荔枝核有效成分, 为新药的开发利用提供依据, 本实验对荔枝核

收稿日期: 2019-05-10

基金项目: 2017 年广西创新驱动发展专项资金项目 (桂科 AA17202035); 江西省中药学一流学科专项科研基金项目 (JXSYLXK-ZHYAO 052)

作者简介: 刘 梦 (1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药、民族药新制剂研究。E-mail: 923248512@qq.com

\*通信作者 奉建芳 (1966—), 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向为中药新剂型与新制剂。E-mail: fengjianfang@VIP.Tom.com

陈 壮 (1977—), 男, 主任药师, 硕士生导师, 研究方向为医院中药新制剂的研究。E-mail: 447862003@qq.com

50%乙醇提取物采用多种色谱方法进行分离,并用各种波谱学进行鉴定,共得到了15个化合物,分别为5-反式香豆酰奎宁酸(5-*p-trans*-coumaroylquinic acid, **1**)、3-*O*-反式香豆酰奎宁酸(3-*O-trans*-coumaroylquinic acid, **2**)、根皮苷(phlorizin, **3**)、柚皮苷(naringin, **4**)、芦丁(rutin, **5**)、柚皮素-7-*O*-芸香糖(naringenin-7-*O*-rutinoside, **6**)、山柰酚 3-*O*-(6-*O*-啡酰基)- $\beta$ -*D*-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-鼠李糖-7-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖苷[kaempferol 3-*O*-(6-*O*-caffeoyl)- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-7-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranoside, **7**]、原花青素 A2(proanthocyanidin A2, **8**)、对羟基苯甲酸(*p*-hydroxybenzoic acid, **9**)、原儿茶醛 protocatechuic aldehyde, **10**)、对羟基苯甲醛(*p*-hydroxybenzaldehyde, **11**)、原儿茶酸(protocatechuic acid, **12**)、顺式对羟基肉桂酸(*Z*-*p*-hydroxy-cinnamic acid, **13**)、反式对羟基肉桂酸(*E*-*p*-hydroxy-cinnamic acid, **14**)、falandin B(**15**)。其中,化合物**1**、**2**、**7**、**13**~**15**为首次从该属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Bruker avance 600 型核磁共振仪(德国布鲁克公司); Triple TOF 5600 高分辨质谱仪(美国 ABSciex 公司); EYALA 旋转蒸发器(日本 EYALA 公司); DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); EL204 电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; UPLC/HPLC: LC-XR20(日本岛津公司); Agilent 1100 Series 制备液相色谱(美国 Agilent 公司); Waters 2487 制备液相色谱(美国 Waters 公司); MCI-gel CHP20 树脂(日本三菱公司); Sephadex LH-20 凝胶(美国 GE Healthcare 公司); 半制备液相和制备液相所用试剂为色谱纯,其他均为分析纯。

干燥的荔枝核于2018年6月采自广西壮族自治区,经广西中医药大学韦松基教授鉴定为荔枝 *Litchi chinensis* Sonn. 的种子。

## 2 提取与分离

取荔枝核药材 7 kg, 粉碎, 用 50%乙醇提取 2 次, 时间分别为 1.5、2 h, 合并提取液, 滤过, 减压浓缩至无醇味。浸膏加适量的蒸馏水溶解, 上样于 HP-20 离子交换树脂, 分别用水和 20%、30%、40%乙醇洗脱, 浓缩, 干燥, 得水洗脱部位 480 g、20%乙醇洗脱部位 70g、30%乙醇洗脱部位 89 g 和 40%乙醇洗脱部位 100 g。

40%乙醇洗脱部位总浸膏 100 g, 加甲醇溶解, 滤过, 滤液上样于硅胶色谱柱, 二氯甲烷-甲醇(20:1 $\rightarrow$ 1:1)洗脱得到 6 个流分 A~F, A 经过中压 ODS 反相柱色谱, 甲醇-水(5%、10%、20%、50%)洗脱, 再经制备型 HPLC 制备, 得到化合物 **9** (10.7 mg)、**10** (3.9 mg)、**11** (6.1 mg)、**14** (53 mg)。B 经过 LH-20 凝胶柱色谱, 纯甲醇等度洗脱, 经过中压 ODS 反相柱色谱, 甲醇-水(10%、20%、50%)洗脱, 再经制备型 HPLC 色谱制备, 得到化合物 **3** (6 mg)、**4** (6.7 mg)、**8** (96 mg)、**12** (23.3 mg)、**15** (4.2 mg)。C 经过 LH-20 凝胶柱色谱, 纯甲醇等度洗脱, 经过中压 ODS 反相柱色谱, 甲醇-水(10%、20%、50%)洗脱, 再经制备型 HPLC 色谱制备, 得到化合物 **5** (6.2 mg)、**6** (7.8 mg)、**7** (5.3 mg)。E 经过 LH-20 凝胶柱色谱, 纯甲醇等度洗脱, 再经制备型 HPLC 色谱制备, 得到化合物 **1** (10.8 mg)、**2** (12 mg)、**13** (5.6 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末(甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 361  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 1.78 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 13.2 Hz, H-2a), 1.90 (1H, d,  $J$  = 13.2 Hz, H-2b), 2.0 (2H, m, H-6), 3.92 (1H, brs, H-3), 3.51 (1H, dd,  $J$  = 3.0, 8.4 Hz, H-4), 5.11 (1H, m, H-5), 5.71 (1H, d,  $J$  = 13.2 Hz, H-8'), 7.55 (1H, m, H-7'), 7.66 (2H, d,  $J$  = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.76 (2H, d,  $J$  = 9.0 Hz, H-2', 6');  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 74.6 (C-1), 37.8 (C-2), 71.3 (C-3), 71.8 (C-4), 69.7 (C-5), 37.6 (C-6), 175.6 (C-7), 159.3 (C-4'), 125.9 (C-1'), 133.1 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5'), 143.3 (C-7'), 115.3 (C-8'), 165.9 (C-9')。以上数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 5-反式香豆酰奎宁酸。

化合物 **2**: 白色针状结晶(甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 337  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 1.80~2.04 (3H, m, H-2, 6a, 6b), 5.10 (1H, m, H-3), 3.56 (1H, dd,  $J$  = 3.0, 7.2 Hz, H-4), 3.94 (1H, brs, H-5), 7.50~7.54 (3H, m, H-2', 6', 7'), 6.81 (2H, d,  $J$  = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.30 (1H, d,  $J$  = 16.2 Hz, H-8');  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 74.3 (C-1), 37.6 (C-2), 71.3 (C-3), 71.4 (C-4), 69.1 (C-5), 37.2 (C-6), 175.6 (C-7), 125.6 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 160.3 (C-4'), 145.0 (C-7'), 115.0 (C-8'), 166.3 (C-9')。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 3-*O*-反式香豆酰奎宁酸。

化合物 **3**: 棕色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 435  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.04 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2, 6), 6.66 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3, 5), 6.15 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-3'), 5.92 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-5'), 5.01 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 3.89 (1H, dd,  $J = 2.4, 12.0$  Hz, H-6''b), 3.70 (1H, dd,  $J = 5.4, 12.0$  Hz, H-6''a), 3.39~3.50 (2H, m, H- $\alpha$ ), 2.85 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz, H- $\beta$ );  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 29.4 (C- $\beta$ ), 45.5 (C- $\alpha$ ), 61.0 (C-6''), 69.7 (C-4''), 73.3 (C-2''), 77.0 (C-3''), 77.04 (C-5''), 94.0 (C-3'), 96.9 (C-5'), 100.6 (C-1''), 105.3 (C-1'), 114.6 (C-3, 5), 128.9 (C-2, 6), 132.4 (C-1), 154.9 (C-4), 160.6 (C-2'), 164.5 (C-6'), 166.1 (C-4'), 205.1 (C=O)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7-8]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为根皮苷。

化合物 **4**: 淡黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 581  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.32 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-3', 5'), 6.12 (1H, d,  $J = 2.8$  Hz, H-6), 6.11 (1H, d,  $J = 2.8$  Hz, H-8), 5.51 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-2), 5.16 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1''), 5.08 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-1'''), 2.75 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-3ax), 1.05 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-6''');  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 197.7 (C-4), 165.4 (C-7), 163.3 (C-5), 163.3 (C-9), 158.3 (C-4'), 129.0 (C-1'), 128.9 (C-2'), 128.9 (C-6'), 115.7 (C-3', 5'), 103.8 (C-10), 101.2 (C-1''), 98.1 (C-1'''), 96.8 (C-6), 95.6 (C-8), 80.4 (C-2), 79.16 (C-2''), 77.5 (C-3''), 77.0 (C-5''), 72.1 (C-4'''), 70.2 (C-2'''), 69.6 (C-3'''), 69.1 (C-4''), 66.8 (C-5'''), 60.2 (C-6''), 42.5 (C-3), 17.0 (C-6''')。以上数据与文献报道一致<sup>[9-10]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为柚皮苷。

化合物 **5**: 黄色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 611  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.20 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6), 6.42 (1H, s H-8), 7.64 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-2'), 6.85 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-5'), 7.60 (1H, dd,  $J = 2.4, 8.4$  Hz, H-6'), 5.08 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, Glc-H-1), 4.49 (1H, brs, Rha-H-1), 1.09 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, Rha-H-6);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 157.1 (C-2), 134.2 (C-3), 178.0 (C-4), 161.6 (C-5), 98.6 (C-6), 164.7 (C-7), 93.4 (C-8), 157.9 (C-9), 104.2 (C-10), 122.0 (C-1'), 114.6 (C-2'), 144.4 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.7 (C-6'), 103.3 (C-1''), 74.3 (C-2''), 75.8 (C-3''), 68.3 (C-4''), 76.8 (C-5''), 67.1 (C-6''); 101.0 (C-1'''), 70.7 (C-2'''), 70.8 (C-3'''), 70.7

(C-4'''), 67.1 (C-5'''), 16.4 (C-6'')。以上光谱数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为芦丁。

化合物 **6**: 黄色针状结晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 581  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : H 7.31 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, dd,  $J = 1.8, 8.4$  Hz, H-3', 5'), 6.14 (1H, brs, H-8), 6.12 (1H, brs, H-6), 5.35~5.40 (1H, m, H-2), 2.70~2.76 (1H, m, H-3a), 3.11~3.18 (1H, m, H-3b), 4.92 (1H, t,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 4.54 (1H, s, H-1'''), 1.16 (3H, d,  $J = 3.0, 6.0$  Hz, H-6''');  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 79.1 (C-2), 42.7 (C-3), 197.1 (C-4), 163.1 (C-5), 96.5 (C-6), 165.4 (C-7), 95.6 (C-8), 163.1 (C-9), 103.5 (C-10), 127.7 (C-1'), 127.7 (C-2'), 114.9 (C-3'), 157.6 (C-4'), 114.9 (C-5'), 127.7 (C-6'), 99.7 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.8 (C-4''), 75.7 (C-5''), 65.9 (C-6''), 100.7 (C-1'''), 70.6 (C-2'''), 70.9 (C-3'''), 72.7 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 16.5 (C-6''')。以上数据结合文献报道<sup>[12]</sup>, 鉴定化合物 **6** 为柚皮素-7-*O*-芸香糖苷。

化合物 **7**: 黄色无定形粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 901  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 0.97, 1.28 (各 3H, d,  $J = 6.1$  Hz, 6'', 6'''-Me), 3.37 (1H, dd,  $J = 9.5, 7.7$  Hz, H-2'''), 3.27 (1H, t,  $J = 9.5$  Hz, H-3'''), 3.45 (1H, t,  $J = 9.0$  Hz, H-4'''), 3.49 (1H, t,  $J = 9.7$  Hz, H-4'''), 3.84 (1H, m, H-5'''), 3.65 (1H, m, H-5''), 3.72 (1H, m, H-5'''), 3.84 (1H, dd,  $J = 9.5, 2.6$  Hz, H-3''), 3.84 (1H, dd,  $J = 9.5, 2.6$  Hz, H-3'''), 4.04 (1H, brs, H-2'''), 4.33 (1H, brs, H-2''), 4.44~4.48 (2H, m, H<sub>2</sub>-6'''), 4.51 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'''), 5.56 (1H, brs, H-1''), 5.54 (1H, brs, H-1'''), 6.19, 7.50 (各 1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8''', 7'''), 6.37 (1H, brs, H-6), 6.56 (1H, brs, H-8), 6.92 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5'''), 7.32 (1H, dd,  $J = 8.3, 1.6$  Hz, H-6'''), 7.37 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-2'''), 6.37 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3', 5'), 7.06 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6');  $^{13}C$ -NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 157.3 (C-2), 134.6 (C-3), 177.9 (C-4), 161.0 (C-5), 99.4 (C-6), 161.7 (C-7), 94.6 (C-8), 156.0 (C-9), 106.1 (C-10), 120.1 (C-1'), 130.6 (C-2'), 115.6 (C-3'), 160.4 (C-4'), 115.6 (C-5'), 130.6 (C-6'), 100.6 (C-1''), 81.5 (C-2''), 70.1 (C-3''), 71.4 (C-4''), 70.5 (C-5''), 17.4 (C-6''), 105.7 (C-1'''), 73.7 (C-2'''), 76.0 (C-3'''), 69.8 (C-4'''), 73.7 (C-5'''), 62.8 (C-6'''), 98.5 (C-1'''), 69.2 (C-2'''), 70.2 (C-3'''), 71.7 (C-4'''), 70.2 (C-5'''), 17.9 (C-6'''), 125.3 (C-1'''), 114.8 (C-2'''), 145.6

(C-3'''), 148.5 (C-4'''), 115.5 (C-5'''), 121.0 (C-6'''), 145.1 (C-7'''), 113.6 (C-8'''), 166.4 (C-9'''). 以上数据与文献报道对照基本一致<sup>[13-14]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为山柰酚 3-*O*-(6-*O*-呋酰基)- $\beta$ -*D*-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-鼠李糖-7-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖苷。

化合物 **8**: 浅棕色无定形粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 575.2  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.01 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-10'), 6.87 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-14), 6.85 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-10), 6.77~6.74 (3H, m, H-14', 13', 13), 5.99 (1H, s, H-6'), 5.86 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 5.85 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 5.30 (1H, s, 3-OH), 5.02 (1H, s, 3'-OH), 4.61 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-2'), 4.20 (1H, d,  $J = 3.0$  Hz, H-4), 3.94 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-3'), 3.88 (1H, m, H-3), 2.94 (1H, dd,  $J = 5.4, 16.2$  Hz, H-4' $\beta$ ), 2.43 (1H, dd,  $J = 16.2, 8.4$  Hz, H-4' $\alpha$ );  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 99.2 (C-2), 66.5 (C-3), 28.2 (C-4), 101.8 (C-4a), 156.2 (C-5), 96.9 (C-6), 157.0 (C-7), 95.2 (C-8), 153.1 (C-8a), 130.3 (C-9), 115.7 (C-10), 145.4 (C-11), 144.8 (C-12), 115.2 (C-13), 82.2 (C-2'), 66.5 (C-3'), 28.8 (C-4'), 101.8 (C-4'a), 154.8 (C-5'), 95.0 (C-6'), 151.0 (C-7'), 105.5 (C-8'), 150.4 (C-8'a), 130.3 (C-9'), 115.2 (C-10'), 145.9 (C-11'), 145.6 (C-12'), 115.2 (C-13')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为原花青素 A2。

化合物 **9**: 白色针状结晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 137.0  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.80 (2H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-2, 6), 6.90 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3, 5);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 167.7 (-COOH), 162.0 (C-4), 132.0 (C-2, 6), 122.0 (C-1), 115.6 (C-3, 5)。以上数据与文献对比基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **10**: 黄色结晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 139  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 9.69 (1H, s, -CHO), 6.82 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5), 7.26 (1H, dd,  $J = 2.4, 8.4$  Hz, H-6), 7.22 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 129.0 (C-1), 114.6 (C-2), 146.5 (C-3), 153.1 (C-4), 115.9 (C-5), 125.0 (C-6), 191.4 (C-7)。以上理化性质和光谱数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为原儿茶醛。

化合物 **11**: 无色结晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 122  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 10.60 (1H, s, -OH), 9.76 (1H, s, -CHO), 7.73 (2H, d,  $J = 8.4$

Hz, H-2, 6), 6.90 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3, 5);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 191.2 (C = O), 165.0 (C-4), 132.6 (C-2, 6), 128.2 (C-1), 116.6 (C-3, 5)。以上波谱数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **12**: 白色结晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 153  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.35 (1H, s, H-2), 7.28 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-6), 6.78 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 122.2 (C-1), 117.2 (C-2), 145.4 (C-3), 150.3 (C-4), 115.6 (C-5), 123.0 (C-6), 168.4 (C-7)。以上数据与文献报道一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为原儿茶酸。

化合物 **13**: 白色针晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 163.1  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.71 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3, 5), 6.85 (1H, d,  $J = 13.2$  Hz, H-7), 5.83 (1H, d,  $J = 13.2$  Hz, H-8);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 126.0 (C-1), 133.1 (C-2, 6), 115.4 (C-3, 5), 159.2 (C-4), 143.2 (C-7), 116.5 (C-8), 166.2 (C-9)。以上数据与文献报道一致<sup>[20]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为顺式对羟基肉桂酸。

化合物 **14**: 白色针晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 163.1  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.50 (3H, m, H-2, 6, 7), 6.81 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3, 5), 6.30 (1H, d,  $J = 15.4$  Hz, H-8);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 144.4 (C-1), 130.5 (C-2, 6), 116.3 (C-3, 5), 160.1 (C-4), 125.8 (C-7), 115.3 (C-8), 168.7 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[21]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为反式对羟基桂皮酸。

化合物 **15**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 241  $[M+H]^+$ 。 $^1H$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 1.81 (1H, dd,  $J = 12.6, 6.6$  Hz, H-2a), 1.63 (1H, dd,  $J = 10.8, 9.0$  Hz, H-2b), 4.08 (1H, m, H-3), 2.00 (1H, ddd,  $J = 4.8, 6.6, 7.2$  Hz, H-4a), 1.71 (1H, m, H-4), 6.43 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz, H-7), 7.89 (1H, d,  $J = 16.2$  Hz, H-8), 2.03 (3H, brs, H-10), 3.78 (1H, dd,  $J = 7.2, 4.8$  Hz, H-11a), 3.68 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-11b), 0.89 (3H, s, H-12), 1.12 (3H, s, H-13);  $^{13}C$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 47.9 (C-1), 43.1 (C-2), 64.6 (C-3), 44.6 (C-4), 86.3 (C-5), 81.8 (C-6), 130.7 (C-7), 132.5 (C-8), 14.9 (C-10), 75.8 (C-11), 18.2 (C-12), 19.6 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[22]</sup>, 故鉴定化合物为 falandin B。

## 参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 任 坤, 赵 岩, 王 梓, 等. 荔枝核总黄酮的提取分离工艺优化及体外降血糖活性测定 [J]. 时珍国医国药, 2017, 28(12): 2834-2837.
- [3] 钱 力, 陈华妮, 劳玲玲, 等. 野生酸荔枝核中多糖的提取及其抗氧化活性 [J]. 湖北农业科学, 2014, 53(20): 4949-4951.
- [4] 于培良, 赵立春, 廖夏云, 等. 荔枝核化学成分和药理活性研究进展 [J]. 中国民族民间医药, 2018, 27(15): 41-46.
- [5] 张 俭, 李胜华, 谷荣辉. 水芹的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(7): 1289-1292.
- [6] 杨秀伟, 郭庆梅, 张才煜, 等. 独活化学成分的进一步研究 [J]. 解放军药学报, 2008, 24(5): 389-392.
- [7] 马 强, 房 鑫, 李 俊, 等. 羊蹄躅的化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(5): 1013-1018.
- [8] Nugroho A, Choi J S, Hong J P, *et al.* Anti-acetylcholinesterase activity of the aglycones of phenolic glycosides isolated from *Leonurus japonicus* [J]. *Asian Pacific J Tropical Biomed*, 2017, 7(10): 849-854.
- [9] 刘欣媛, 嵇长久, 彭文文. 中药枳壳的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2018, 53(19): 1627-1631.
- [10] Kun L, Wei W, Guo B H, *et al.* Chemical evidence for potent xanthine oxidase inhibitory activity of ethyl acetate extract of *Citrus aurantium* L. dried immature fruits [J]. *Molecules*, 2016, 21(3): 302.
- [11] Nugroho A, Choi J S, Hong J P, *et al.* Anti-acetylcholinesterase activity of the aglycones of phenolic glycosides isolated from *Leonurus japonicus* [J]. *Asian Pacific J Tropical Biomed*, 2017, 7(10): 849-854.
- [12] Shimoda K, Kubota N, Taniuchi K, *et al.* Biotransformation of naringin and naringenin by cultured *Eucalyptus perriniana* cells [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(2/3): 201-205.
- [13] 胡文超, 周忠波, 万传星. 狭叶瓶尔小草黄酮类成分研究 [J]. 中药材, 2016, 39(5): 1035-1037.
- [14] Zhang Y I, Morikawa T, Nakamura S, *et al.* Bioactive constituents from chinese natural medicines. XXV. 1 New flavonol bisdesmosides, sarmentosides I, II, III, and IV, with hepatoprotective activity from *Sedum sarmentosum* (crassulaceae) [J]. *Heterocycles*, 2007, 71(7): 1565-1576.
- [15] 甘秀海, 周 欣, 陈华国, 等. 黑骨藤中极性部位化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(24): 3225-3228.
- [16] 王 丹, 吴喜民, 张东东, 等. 桂枝中羧酸及其衍生物的化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(1): 8-12.
- [17] 罗娅君, 肖新峰, 王照丽. 大叶金花草化学成分的研究 (II) [J]. 中草药, 2009, 40(2): 190-192.
- [18] 李 丽, 孙 洁, 孙敬勇, 等. 马尾松花粉化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 530-532.
- [19] 冯美玲, 王书芳, 张兴贤. 枸杞子的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(3): 265-268.
- [20] 柳成刚, 王 莹, 郭 爽, 等. 北青龙衣化学成分研究 [J]. 中医药信息, 2017, 34(4): 4-6.
- [21] 丁剑虹, 袁铭铭, 俞 燕, 等. 广东紫珠乙酸乙酯部位化学成分研究 (II) [J]. 中药材, 2015, 38(11): 2314-2317.
- [22] Yang D, Liang J, Xie H H, *et al.* Norsesquiterpenoids and triterpenoids from strawberry cv. Falandi [J]. *Food Chem*, 2016, 203: 67-72.