

鹿角蕨化学成分的研究

向燕* 王皓 温远影

(中国科学院植物研究所发育中心植化室, 北京 100093)

摘要: 从鹿角蕨 (*Platycerium wallichii* Hook.) 的干燥叶中分离得到七个成分, 利用 UV, IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, MS 等光谱方法鉴定出它们的结构, 分别为 β-谷甾醇 (I)、谷甾醇 β-D-吡喃葡萄糖甙 (II)、2-propenoic acid, 3-[2,3-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(hydroxymethyl)-7-methoxy-5-benzofuranyl]-(III)、松脂素(IV)、松脂素-4'-O-β-D-葡萄糖甙(V)、2,5-二羟基苯甲酸甲酯(VI)、槲皮素 3-O-β-吡喃半乳糖甙(VII)。七个成分均为首次从该种植物中获得。

关键词: 鹿角蕨; 化学成分; 木脂素; 蕨类

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2002)01-0069-05

Studies on the Chemical Constituents of *Platycerium wallichii* Hook.

XIANG Yan* WANG Hao WEN Yuan-ying

(Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100093, China)

Abstract: Seven known compounds were isolated from the leaves of *Platycerium wallichii* Hook. On the basis of spectroscopic analysis (UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MS), their structures were identified as β-sitosterol (I), sitosteryl-3-O-β-glucoside (II), 2-propenoic acid, 3-[2,3-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(hydroxymethyl)-7-methoxy-5-benzofuranyl]-(III), pinoresinol (IV), pinoresinol-4'-O-β-D-glucoside (V), benzoic acid, 2,5-dihydroxy-, methyl ester (VI), quercetin 3-O-β-galactopyranoside (VII). They were all isolated from the plant for the first time. The study of chemical constituents in this plant is useful for the delimitation of generic relationships in fern classification.

Key words: *Platycerium wallichii*; Chemical constituent; Lignan; Fern

鹿角蕨属 (*Platycerium* Desv.) 植物体态优美, 为著名的观赏蕨类, 该属有 15 种, 在我国仅分布有鹿角蕨 (*Platycerium wallichii* Hook.) 一种, 已被列入国家二级保护植物。由于其云南的野生居群受到了严重破坏, 有关专家建议将该种列入一级保护植物^[1]。关于鹿角蕨属的系统关系, 有各种假设^[2]。有些学者提出它与石韦属 *Pyrrosia* Mirbel 有着共同的祖先; 也有些学者认为它与双扇蕨属 *Dipteris* Reinw. 和燕尾蕨属 *Cheiropleuria* Presl 有着密切的亲缘关系。

为确定鹿角蕨属植物在蕨类植物分类系统中的位置提供新的资料, 我们以鹿角蕨 (*Platycerium wallichii* Hook.) 作为该属的代表, 对其化学成分进行分析, 共分离到七个成分: β-谷甾醇 (I)、谷甾醇 β-D-吡喃葡萄糖甙 (II)、2-propenoic acid, 3-[2,3-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(hydroxymethyl)-7-methoxy-5-benzofuranyl]-(III)、松脂素 (IV)、松脂素-4'-O-β-D-葡萄糖甙 (V)、2,5-二羟基苯甲酸甲酯 (VI)、槲皮素 3-O-β-吡喃半乳糖甙 (VII)。七个成分均为首次从该种植物中获得。

收稿日期: 2001-03-29 接受日期: 2001-05-21

* 通讯作者 Corresponding author

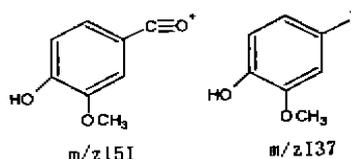
1 结果和讨论

化合物 I: β -谷甾醇(β -sitosterol), 白色针状结晶(氯仿-甲醇), mp. 136–137°C^[3], Liebermann-Burchard 反应阳性。与 β -谷甾醇标准品薄层层析一致(氯仿-甲醇、石油醚-乙酸乙酯等 3 种展开剂系统)、混合熔点不下降, 确定其结构为 β -谷甾醇。

化合物 II: 谷甾醇 β -D-吡喃葡萄糖甙(sitosteryl-3-O- β -glucoside), 白色颗粒状结晶(氯仿-甲醇), mp. 273–275°C, Liebermann-Burchard 反应阳性。EI-MS 与 β -谷甾醇标准图谱^[4]一致, 从 ¹H-NMR 中可以看到 6 个甲基(δ : 0.65–0.98), ¹³C-NMR 给出烯键碳(δ : 140.89, 121.95), ¹³C-NMR 中 δ : 71.65–102.58 共 6 个碳, 表明化合物 II 存在一个六碳糖片断, 其中糖端基碳 δ : 102.58 与 ¹H-NMR 中 δ : 5.05 (1H, d, J=8.0 Hz) 相对应, 表明六碳糖为 β 构型。化合物 II 的波谱数据与文献[5]中谷甾醇 β -D-吡喃葡萄糖甙相应的数据一致, 确定化合物 II 为谷甾醇 β -D-吡喃葡萄糖甙。

化合物 III: 2-propenoic acid, 3-[2,3-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(hydroxymethyl)-7-methoxy-5-benzofuranyl]-, 淡黄色粉末, mp. 234–235°C。IR 显示有羟基(3 200–3 600 cm^{-1}), 羰基(1 675 cm^{-1}), 双键(1 629 cm^{-1})以及苯环(1 607 cm^{-1} , 1 516 cm^{-1} , 1 492 cm^{-1})。 ¹H-NMR 中 δ : 12.12 (1H, COOH), 9.07 (1H), 5.07 (1H) 重水交换后消失, 表明有 3 个 -OH; δ : 7.52 (1H, d, J=15.5 Hz) 和 6.40 (1H, d, J=15.5 Hz) 说明有一个反式双键, 紫外吸收 223 nm ($\log \epsilon=4.38$), 285 nm ($\log \epsilon=4.21$), 310 nm (肩峰 $\log \epsilon=4.08$) 说明苯环、双键和羰基共同组成共轭体系。

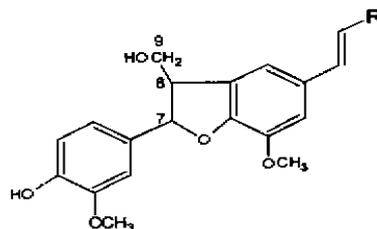
EI-MS 中离子 m/z 151 (28%), m/z 137 (30%) 提示存在木脂素类化合物特征裂解离子:



¹³C-NMR 中 δ : 110–150 共 12 个碳, 以及 3 个碳 δ : 87.89, 62.70, 52.62 提示存在苯并二氢呋喃结构。以上推断可由具有类似结构的化合物的部分碳谱数据作为证据^[6,7](表 1)。 ¹H-NMR 中 δ : 3.82 (3H, s), 3.74 (3H, s) 与 ¹³C-NMR 中 δ : 55.78, 55.61 相对应, 说明存在 2 个甲氧基。综合以上信息, 根据生源学说, 得出该化合物为 2-propenoic acid, 3-[2,3-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(hydroxymethyl)-7-methoxy-5-benzofuranyl]-, 化合物 III 的 UV 及 ¹H-NMR 数据与文献报道的一致^[9]。

表 1 几种化合物的部分碳谱数据
Table 1 Part of ¹³C NMR data in some compounds

¹³ C	R=CHO	R=CH ₂ OH	化合物 III Compound III
7	88.8	88.3	87.89
8	52.9	54.6	52.62
9	63.7	64.6	62.70



化合物 IV: 松脂素(pinoresinol), 白色片状结晶(石油醚-乙酸乙酯), mp. 118–120°C。 ¹³C-NMR 与 ¹H-NMR 分别给出 10 个碳, 11 个氢, 结合 EI-MS 显示的 M⁺ 358 (6%), 可知该化合物的结构具有对称性, 推测分子式为 C₃₀H₂₂O₆, 则不饱和数为 10。 EI-MS 中基峰 m/z 151, m/z 137 (60%) 离子是木

脂素类化合物的特征裂解离子,即存在 2 个 4-羟基-3-甲氧基苯基结构,其它波谱数据可以证实: IR 谱显示含有羟基(3 100-3 600 cm^{-1} , s, br),含有苯环(1 602, 1 511 cm^{-1}); $^{13}\text{C-NMR}$ 中 δ : 55.92 与 $^1\text{H-NMR}$ 中 δ : 3.90 (3H, s) 为甲氧基信号; $^1\text{H-NMR}$ 中 δ : 6.90 (1H, d, $J=7.5$ Hz), 6.88 (1H, d, $J=1.5$ Hz), 6.82 (1H, dd, $J=7.5, 1.5$ Hz) 表明苯环为 1,2,4-三取代。由不饱和数为 10 可知剩下结构($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$)含有 2 个环。将化合物 IV 的物理常数及波谱数据与文献[3]中松脂素的相应数据比较,结果一致,确定化合物 IV 为松脂素。

化合物 V: 松脂素-4'-O- β -D-葡萄糖甙(pinoresinol-4'-O- β -D-glucoside), 白色粉末, mp. 107-109 $^{\circ}\text{C}$ 。化合物 V 和化合物 IV 的 EI-MS 基本一致,将二者的 $^{13}\text{C-NMR}$ 进行比较,化合物 V 多出 6 个碳 δ : 100.05, 77.00, 76.84, 73.18, 69.65, 60.64, 表明化合物 V 为松脂素六碳糖甙。糖端基碳 δ : 100.05 与 $^1\text{H-NMR}$ 中 δ : 5.21 (1H, d, $J=6$ Hz) 对应,表明六碳糖为 β 构型。化合物 V 的波谱数据与文献[9]报道的松脂素-4'-O- β -D-葡萄糖甙一致。

化合物 VI: 2,5-二羟基苯甲酸甲酯(benzoic acid, 2,5-dihydroxy-, methyl ester), 白色粉末, mp. 82-85 $^{\circ}\text{C}$ 。IR 谱显示有羟基(3 479 cm^{-1}), 羰基(1 675 cm^{-1}), 苯环(1 594, 1 517, 1 449 cm^{-1})。 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 δ : 6.8-7.5 有三个 H, 即苯环为三取代。EI-MS 中 M^+ 168 (100%), m/z 153 (70%) ($\text{M}-\text{CH}_3$) 以及 $^{13}\text{C-NMR}$ 中 δ : 55.92 表明存在 OCH_3 。化合物 VI 的熔点和 EI-MS 分别与文献[10,11]中 2,5-二羟基苯甲酸甲酯的相应数据一致,确定化合物 VI 为 2,5-二羟基苯甲酸甲酯。

化合物 VII: 槲皮素 3-O- β -吡喃半乳糖甙(querletin 3-O- β -galactopyranoside), 黄色粉末, mp. 224-225 $^{\circ}\text{C}$ 。盐酸镁粉反应阳性,表明该化合物可能为黄酮化合物。 $^{13}\text{C-NMR}$ 中 δ : 75.84, 73.17, 71.19, 67.92, 60.14 以及 δ : 101.76/103.92 显示含有一个六碳糖片断,糖端基质子 δ : 5.38 (d, $J=7.5$ Hz) 表明糖为 β 构型。五个芳香质子 δ : 7.68 (1H, dd, $J=7.5, 2.2$ Hz), 7.53 (1H, d, $J=2.2$ Hz), 6.81 (1H, d, $J=7.5$ Hz), 6.41 (1H, d, $J=2.0$ Hz), 6.20 (1H, d, $J=2.0$ Hz) 表明两个苯环分别为 1,3,4-三取代, 1,2,3,5-四取代。 $^1\text{H-NMR}$ 中 δ : 12.65 (分子内氢键), 10.88, 9.75, 9.17 为 4 个酚羟基信号。EI-MS 显示最高质量峰为 m/z 302 (9.5%)。由以上信息可知黄酮甙元为槲皮素。进一步核对文献确定化合物 VII 为槲皮素 3-O- β -吡喃半乳糖甙^[12]。

2 实验部分

仪器及药品 熔点测定采用美国 Thomas 型毛细管熔点仪(温度计未校正), UV 用 UVIKON 943 型双光束分光光度计测定, EI-MS 用 AEI MS-50 型质谱仪测定, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱用 Varian INOVA-500 型核磁共振仪测定, IR 谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定。柱层及薄层硅胶为青岛海洋化工厂产品。所用试剂均为化学纯。

提取与分离 鹿角蕨叶 4.3 kg, 粉碎后用 97% 乙醇约 100 L 分四次室温渗漉提取, 回收溶剂得流浸膏, 加水使之悬浮, 依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 得四部分提取物, 分别为 142.5 g, 16 g, 13 g, 12 g。

取石油醚部分 40 g, 硅胶柱分离, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得化合物 I (25 mg) 和化合物 II (60 mg)。氯仿部分经硅胶柱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得化合物 III (50 mg)。乙酸乙酯部分经聚酰胺柱、乙醇梯度洗脱, 所得 15% 乙醇洗脱物经高压硅胶柱(氯仿-甲醇梯度洗脱)和聚酰胺柱(氯仿-甲醇梯度洗脱)分离, 得化合物 V (12 mg); 20% 乙醇洗脱物经硅胶柱(氯仿-甲醇梯度洗脱)分离,

得化合物Ⅳ(30 mg)和化合物Ⅵ(9 mg);50%乙醇洗脱物经洗涤和重结晶得化合物Ⅶ(20 mg)。

3 数据

化合物Ⅱ:分子式 $C_{35}H_{60}O_6$, $IR \nu_{max} cm^{-1}$: 3 409(br), 2 932, 1 461, 1 378, 1 164, 1 021。 $^{13}C-NMR$ (500 MHz, C_2D_2N , δ): 140.89(C-5), 121.95(C-6), 102.58(C-1'), 78.62(C-3), 78.53(C-5'), 78.05(C-4'), 75.34(C-3'), 71.65(C-2'), 62.81(C-6'), 56.82(C-14), 56.23(C-17), 50.33(C-9), 46.02(C-24), 42.47(C-13), 39.93(C-4), 39.33(C-12), 37.47(C-1), 36.92(C-10), 36.40(C-20), 34.19(C-22), 32.18(C-8), 32.04(C-7), 30.26(C-2), 29.44(C-25), 28.55(C-16), 26.34(C-23), 24.51(C-15), 23.37(C-28), 21.28(C-11), 20.00(C-27), 19.42(C-19), 19.21(C-26), 19.01(C-21), 12.17(C-29), 11.98(C-18)。 ^1H-NMR (500 Hz, C_2D_2N , δ): 5.33(1H, m, 6-H), 5.05(1H, d, $J=8.0$ Hz, 1'-H), 4.56(1H, dd, $J=11.5, 2.0$ Hz, 6'-H), 4.42(1H, dd, $J=11.5, 5.5$ Hz, 6'-H), 4.29(2H, m, 3',4'-H), 3.98(1H, m, 5'-H), 3.94(1H, m, 3-H), 0.81-0.98(15H, $CH_3 \times 5$), 0.65(3H, s, 18- CH_3)。 EI-MS m/z : 414($M^+ - Glu + H$)(50), 396(20), 255(25), 213(28), 162(24), 147(26), 43(100)。

化合物Ⅲ:分子式 $C_{20}H_{32}O_7$, UV $\lambda_{max}^{MeOH} nm$: 223($\log \epsilon=4.38$), 285($\log \epsilon=4.21$), 310(肩峰 $\log \epsilon=4.08$)。 $IR \nu_{max} cm^{-1}$: 3 332, 2 917, 2 848, 1 675, 1 629, 1 607, 1 516, 1 492, 1 461, 1 431, 1 361, 1 325, 1 269, 1 228, 1 193, 981, 935, 911。 $^{13}C-NMR$ (500 MHz, DMSO, δ): 129.83(C-1), 110.35(C-2), 147.57(C-3), 146.50(C-4), 115.34(C-5), 118.64(C-6), 87.89(C-7), 52.62(C-8), 62.70(C-9), 127.76(C-1'), 112.20(C-2'), 143.94(C-3'), 149.70(C-4'), 131.92(C-5'), 117.84(C-6'), 144.54(C-7'), 116.07(C-8'), 167.96(C-9')。 ^1H-NMR (500 Hz, DMSO, δ): 12.12(1H, D_2O 交换后消失), 9.07(1H, D_2O 交换后消失), 7.52(1H, d, $J=15.5$ Hz, 7'-H), 7.14(1H, d, $J=8.5$ Hz, 5-H), 7.03(1H, d, $J=2$ Hz, 2'-H), 6.92(2H, d, $J=2$ Hz, 2,6'-H), 6.76(1H, dd, $J=8.5, 2$ Hz, 6-H), 6.40(1H, d, $J=15.5$ Hz, 8'-H), 5.53(1H, d, $J=6.5$ Hz, 7-H), 5.07(1H, t, $J=5.5$ Hz, D_2O 交换后消失), 3.82(3H, s, OCH_3), 3.74(3H, s, OCH_3), 3.72(1H, m, 8-H), 3.35(2H, m, 9-H)。 EI-MS m/z (%): 372(55), 354(72), 339(52), 322(28), 207(14), 181(10), 165(20), 151(28), 137(30), 44(100)。

化合物Ⅳ:分子式 $C_{33}H_{52}O_6$, $IR \nu_{max} cm^{-1}$: 3 396, 2 929, 2 853, 1 602, 1 511, 1 461, 1 428, 1 381, 1 269, 1 240, 1 157, 1 123, 1 032。 $^{13}C-NMR$ (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 132.86(C-1,1'), 108.57(C-2,2'), 146.67(C-3,3'), 145.20(C-4,4'), 114.24(C-5,5'), 118.93(C-6,6'), 85.83(C-7,7'), 54.12(C-8,8'), 71.63(C-9,9'), 55.92($2OCH_3$)。 ^1H-NMR (500 Hz, $CDCl_3$, δ): 6.90(2H, d, $J=7.5$ Hz, 5,5'-H), 6.88(2H, d, $J=1.5$ Hz, 2,2'-H), 6.82(2H, dd, $J=7.5, 1.5$ Hz, 6,6'-H), 4.78(2H, d, $J=4.5$ Hz, 7,7'-H), 4.25(2H, dd, $J=9.0, 7.0$ Hz, 9e, 9'e-H), 3.90(6H, s, $2OCH_3$), 3.88(2H, dd, $J=9.5, 4.0$ Hz, 9a,9'a-H), 3.82(3H, s), 3.74(3H, s), 3.10(2H, m, 8,8'-H)。 EI-MS m/z (%): 358(M^+)(6), 327(10), 205(24), 151(100), 137(60), 124(27)。

化合物Ⅴ:分子式 $C_{28}H_{32}O_{11}$, $IR \nu_{max} cm^{-1}$: 3 418, 2 923, 2 854, 1 600, 1 511, 1 461, 1 422, 1 381, 1 269, 1 224, 1 072, 1 034, 817, 745。 $^{13}C-NMR$ (500 MHz, DMSO, δ): 132.16, 135.16(C-1,1'), 110.37(C-2,2'), 145.90(C-3,3'), 147.51, 148.93(C-4,4'), 115.11(C-5,5'), 118.18, 118.62(C-6,6'), 84.84, 85.13(C-7,7'), 53.53, 53.70(C-8,8'), 70.88, 71.00(C-9,9'), 55.57, 55.65($2OCH_3$), 100.05(C-1''), 73.18(C-2''), 76.84(C-3''), 69.65(C-4''), 77.00(C-5''), 60.64(C-6'')。 ^1H-NMR (500 Hz, DMSO, δ): 8.92(1H, s, Ar-OH), 7.04(1H, d, $J=8$ Hz), 6.95(1H, s), 6.89(1H, s), 6.85(1H, d, $J=7.5$ Hz), 6.75(1H, d, $J=8$ Hz), 6.72(1H,

d, J=7.5 Hz), 5.21(1H, d, J=6 Hz, 1''-H), 4.88(2H, m, 7,7'-H), 4.13(2H, m, 9e, 9'e-H), 3.72(2H, m, 9a, 9'a-H), 3.78(6H, s, 2OCH₃), 3.04(2H, m, 8,8'-H), EI-MS m/z(%): 358(52), 327(12), 206(23), 151(100), 137(75), 131(42), 124(24).

化合物VI: 分子式 C₁₆H₈O₄, IR_{v_{max}}cm⁻¹: 3 479, 3 100, 2 951, 1 675, 1 594, 1 517, 1 466, 1 449, 1 430, 1 381, 1 278, 1 236, 1 202, 1 027, 916, 881, 818, ¹³C-NMR(500 MHz, DMSO, δ): 167.71(C=O), 151.45(C-2), 147.60(C-5), 123.86(C-4), 122.15(C-1), 115.40(C-3), 113.10(C-6), 55.92(CH₃), ¹H-NMR(500 Hz, DMSO, δ): 9.88(1H, br, Ar-OH), 7.43(2H, m, 3, 6-H), 6.84(1H, d, J=9.0 Hz, 4-H), 3.80(3H, s, OCH₃), EI-MS m/z(%): 168(100), 153(70), 125(20), 97(25).

化合物VII: 分子式 C₂₁H₂₀O₁₂, IR_{v_{max}}cm⁻¹: 3 314, 1 650, 1 604, 1 550, 1 497, 1 090, 1 054, 1 020, 996, 937, 887, ¹³C-NMR(500 MHz, DMSO, δ): 156.23(C-2), 133.47(C-3), 177.49(C-4), 161.24(C-5), 98.65(C-6), 164.11(C-7), 93.49(C-8), 156.23(C-9), 103.92(C-10), 121.09(C-1'), 115.17(C-2'), 144.83(C-3'), 148.47(C-4'), 115.92(C-5'), 122.01(C-6'), 101.76(C-1''), 71.19(C-2''), 73.17(C-3''), 67.92(C-4''), 75.84(C-5''), 60.14(C-6''), ¹H-NMR(500 Hz, DMSO, δ): 12.65(1H, s, C₅-OH), 10.88(1H, s), 9.75(1H, s), 9.17(1H, s), 7.68(1H, dd, J=7.5, 2.2 Hz, 6'-H), 7.53(1H, d, J=2.2 Hz, 2'-H), 6.81(1H, d, J=7.5 Hz, 5'-H), 6.41(1H, d, J=2.0 Hz, 6-H), 6.20(1H, d, J=2.0 Hz, 8-H), 5.38(d, J=7.5 Hz, 1''-H), EI-MS m/z(%): 302(M⁺-Gal+H) (9.5), 273(1.3), 153(4.9), 73(84.3), 69(40.4), 60(100), 57(46.1), 44(47.4).

致谢: 植物样品由本所系统与进化植物学研究中心张宪春研究员鉴定; MS 由本室何伟测试; UV 由本所光合中心冯丽洁测试; IR 及 NMR 由北京医科大学测试。

参考文献:

- [1] 林允兴, 张宪春, 石蕾, 等. 中国植物志 第六卷第二分册 [M]. 北京: 科学出版社, 2000, 295-296.
- [2] 吴兆洪, 秦仁昌. 中国蕨类植物科属志 [M]. 北京: 科学出版社, 1991, 549.
- [3] 孔令义, 闵和太. 大戟根化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1996, 31(7): 526-527.
- [4] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987, 752.
- [5] 官智, 苏镜娉, 曾陇梅, 等. 红豆杉(*Taxus chinensis* (Pilger) Rehd) 中的非紫杉烷类成分 [J]. 热带亚热带植物学报, 2000, 8(2): 182-184.
- [6] Haruna M, Koube T, Ito K, et al. Balanophonin, a new neo-lignan from *Balanophora japonica* Makino [J]. Chem Pharm Bull, 1982, 30(4): 1525-1527.
- [7] Salama O, Chaudhuri R K, Sticher O. A lignan glucoside from *Euphrasia rustikoviana* [J]. Phytochem, 1981, 20(11): 2603-2604.
- [8] Ohta M, Higuchi T, Iwahara S. Microbial degradation of dehydrodiconiferyl alcohol, a lignin substructure model [J]. Arch Microbiol, 1979, 121(1): 23-28.
- [9] Vermees B, Seligmann O, Wagner H. Synthesis of biologically active tetrahydrofuranlignan-syringin, pinoresinol-mono- and bisglucosides [J]. Phytochem, 1991, 30(9): 3087-3089.
- [10] Kadaba P K. New compounds: Convenient selective esterification of aromatic carboxylic acids bearing other reactive groups using a boron trifluoride etherate-alcohol reagent [J]. J Pharm Sci, 1974, 63(8): 1334.
- [11] Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH Mass Spectral Data Base (Volume 1) [M]. Washington: U.S. Government Printing Office, 1978, 723.
- [12] 周志宏, 张颖君, 杨崇仁. 怒茶素—怒江山茶的一个新黄酮甙 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(1): 90-96.