

- 鼠血流动力学的影响及作用分子机制研究 [J]. 中草药, 2006, 37(3): 409-412
- [20] 刘德茂, 史德胜. 双丹口服液中心酚酸 B 和丹参素的稳定性研究 [J]. 现代药物与临床, 2009, 24(2): 102-104
- [21] 缪丽燕, 关永源, 孙家钧. 三七皂甙单体 Rb₁ 对心肌细胞 Ca⁽²⁺⁾ 内流作用的研究 [J]. 中国药理学通报, 1996, 12(1): 39-42
- [22] 张永鹤, 林景南, 竹田忠紘, 等. 人参芦头抗心律失常活性成分研究 [J]. 沈阳药学院学报, 1992, 9(2): 103-105
- [23] 钟国赣, 孙成文, 李云义, 等. 人参二醇组皂苷 Rb₁, Rb₂, Rb₃, Rc 和 Rd 的钙通道阻滞作用和抗自由基作用 [J]. 中国药理学通报, 1995, 16(3): 255-260

小叶忍冬藤的化学成分研究

刘 伟, 白素平*, 梁会娟, 袁永亮
(新乡医学院药学院, 河南 新乡 453003)

摘 要:目的 研究小叶忍冬 *Lonicera microphylla* 藤的化学成分。方法 应用硅胶柱色谱及反复重结晶分离小叶忍冬藤的化学成分, 通过现代波谱技术鉴定化合物的化学结构。结果 从小叶忍冬藤中分离鉴定了 11 个化合物, 其中 8 个黄酮类化合物, 3 个甾体类化合物, 分别鉴定为木犀草素(1)、香叶木素(2)、圣草酚(3)、金圣草黄素(4)、芹菜素(5)、罗汉松双黄酮 A(6)、柏木双黄酮(7)、香叶木素-7-O-β-D-葡萄糖苷(8)、β-谷甾醇(9)、(24S)-3β, 5α, 6β-豆甾烷-三醇(10)、(22E, 24R) 麦角甾-7, 22-二烯-3β, 5α, 6β-三醇(11)。结论 所有化合物均为首次从小叶忍冬中分离得到, 其中化合物 6、10、11 为首次从忍冬属中分离得到。

关键词: 小叶忍冬; 黄酮; 甾体

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)07-1065-04

小叶忍冬 *Lonicera microphylla* Roem. et Schult. 为忍冬科忍冬属植物, 落叶灌木, 主要分布于我国内蒙古、青海、甘肃、宁夏、新疆等西北地区。其茎叶民间作忍冬藤药用, 功效同金银花, 具有清热解毒、抗菌消炎、通络的作用, 中医临床及民间广泛应用于温病、发热、热毒、血痢、传染性肝炎、痈肿疮毒和筋骨疼痛等疾病的治疗^[1]。为从小叶忍冬中寻找新的生物活性成分, 本实验对小叶忍冬藤进行了化学成分的研究。从其甲醇提取物中分离鉴定了 11 个化合物, 分别为木犀草素(1)、香叶木素(2)、圣草酚(3)、金圣草黄素(4)、芹菜素(5)、罗汉松双黄酮 A(6)、柏木双黄酮(7)、香叶木素-7-O-β-D-葡萄糖苷(8)、β-谷甾醇(9)、(24S)-3β, 5α, 6β-豆甾烷-三醇(10)、(22E, 24R) 麦角甾-7, 22-二烯-3β, 5α, 6β-三醇(11)。所有化合物均为首次从小叶忍冬中分离得到, 其中化合物 6、10、11 为首次从忍冬属中分离得到。

1 仪器与材料

¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱用 Bruker AM-400 核磁共振波谱仪测定(TMS 为内标); 熔点用 Kofler 显微熔点仪测定; 色谱用硅胶(200~300 目)和薄层色谱 GF₂₅₄ 硅胶板为青岛海洋化工厂产品。溶剂均

为分析纯, 为天津市红岩试剂厂产品。

小叶忍冬 *Lonicera microphylla* Roem. et Schult. 藤于 2004 年 9 月采自甘肃省皋兰山, 由原兰州医学院张永虹副教授鉴定, 植物标本保存于新乡医学院药学院植物标本馆。

2 提取与分离

小叶忍冬藤阴干粉碎(约 5 kg), 甲醇室温下浸泡提取 3 次, 每次 7 d, 浓缩至少量后加水稀释并过滤, 滤液经 D₁₀₁ 大孔吸附树脂除去色素和糖类, 再用甲醇洗脱, 减压浓缩得浸膏 256 g。将所得浸膏经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇(50:1~1:1)梯度洗脱, 得到 R₁~R₁₂ 共 12 个部分, R₁ 部分经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱并重结晶得化合物 8(55 mg); R₂~R₇ 部分经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-丙酮梯度洗脱并重结晶得化合物 1(40 mg)、2(60 mg)、3(50 mg)、4(26 mg)、5(35 mg)、6(18 mg)、9(80 mg)、10(12 mg)、11(10 mg); R₁₀~R₁₁ 部分经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇进行梯度洗脱并重结晶得化合物 7(20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色针晶(甲醇), mp 324~328 °C,

* 收稿日期: 2009-12-15

基金项目: 河南省科技厅攻关项目(082300450440)

作者简介: 刘 伟(1983—), 男, 河南周口人, 在读硕士, 主要从事天然药物活性成分及新药研究。 E-mail: weilu830823@163.com

* 通讯作者 白素平 T el/Fax: (0373) 3029884 E-mail: baisuping@xxmu.edu.cn

盐酸-镁粉反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) δ : 12.95(1H, s, OH-5), 7.39(1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.37(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.87(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.64(1H, s, H-3), 6.42(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.17(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) δ : 181.2(s, G-4), 163.7(s, G-7), 163.4(s, G-2), 161.0(s, G-5), 156.8(s, G-9), 149.2(s, G-4'), 145.3(s, G-3'), 121.1(s, G-1'), 118.5(d, G-6'), 115.6(d, G-5'), 112.9(d, G-2'), 103.2(s, G-10), 102.4(d, G-3), 98.4(d, G-6), 93.4(d, G-8)。根据以上数据并对照文献数据^[2], 鉴定该化合物为木犀草素(luteolin)。

化合物2: 黄色粉末(甲醇), mp 244~246 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) δ : 12.83(1H, s, OH-5), 10.75(1H, br s, OH-7), 9.37(1H, br s, OH-3'), 7.38(1H, dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 7.30(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.92(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.59(1H, s, H-3), 6.33(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.07(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 3.74(3H, s, -OCH₃)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) δ : 181.8(s, G-4), 164.3(s, G-2), 163.5(s, G-7), 161.6(s, G-5), 157.4(s, G-9), 151.1(s, G-3'), 146.8(s, G-4'), 123.1(s, G-1'), 118.7(d, G-6'), 113.0(d, G-5'), 112.1(d, G-2'), 103.9(s, G-10), 103.6(d, G-3), 99.0(d, G-6), 94.0(d, G-8), 55.7(q, -OCH₃)。根据以上数据并对照文献数据^[3], 鉴定该化合物为3', 5, 7-三羟基-4'-甲氧基黄酮, 即为香叶木素(diosmetin)。

化合物3: 土黄色粉末(甲醇), mp 265~267 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ [(CD_3)₂CO, 400 MHz] δ : 7.01(1H, br s, H-2'), 6.85(1H, br s, H-6'), 6.84(1H, br s, H-5'), 5.94(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 5.92(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.36(1H, dd, $J=12.8, 2.8$ Hz, H-2), 3.12(1H, dd, $J=17.2, 12.8$ Hz, H-3 α), 2.71(1H, dd, $J=17.2, 3.2$ Hz, H-3 β); $^{13}\text{C-NMR}$ [(CD_3)₂CO, 100 MHz] δ : 197.2(s, G-4), 167.3(s, G-7), 164.9(s, G-5), 164.3(s, G-9), 146.3(s, G-4'), 145.9(s, G-3'), 131.4(s, G-1'), 119.1(d, G-6'), 115.9(d, G-5'), 114.6(d, G-2'), 103.0(s, G-10), 96.6(d, G-6), 95.8(d, G-8), 79.9(d, G-2), 43.5(t, G-3)。以上数据与文献报道一致^[4,5], 故鉴定该化合物为圣草酚(eriodictyol)。

化合物4: 黄色粒状结晶(甲醇), mp 319~322 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) δ : 12.95(1H, s, OH-5), 10.90(1H, br s, OH-7), 9.95(1H, br s, OH-4'), 7.54(2H, dd, $J=8.8, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 6.91(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5'), 6.88(1H, s, H-3), 6.48(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.16(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 3.86(3H, s, OCH₃)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) δ : 182.2(s, G-4), 164.6(s, G-2), 164.1(s, G-7), 161.9(s, G-5), 157.8(s, G-9), 151.2(s, G-3'), 148.5(s, G-4'), 121.9(s, G-1'), 120.8(d, G-6'), 116.2(d, G-5'), 110.6(d, G-2'), 104.1(s, G-10), 103.6(d, G-3), 99.3(d, G-6), 94.5(d, G-8), 56.4(q, -OCH₃)。根据以上数据并对照文献数据^[6], 鉴定该化合物为金圣草黄素(chrysoeriol)。

化合物5: 黄色粉末(甲醇), mp 302~304 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) δ : 12.86(1H, s, OH-5), 10.47(2H, br s, OH-7, 4'), 7.81(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.82(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.66(1H, s, H-3), 6.37(1H, s, H-8), 6.09(1H, s, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) δ : 181.7(s, G-4), 164.1(s, G-2), 163.7(s, G-7), 161.5(s, G-5), 161.2(s, G-4'), 157.3(s, G-9), 128.4(d, G-2', 6'), 121.2(s, G-1'), 115.9(d, G-3', 5'), 103.7(s, G-10), 102.8(d, G-3), 98.8(d, G-6), 94.0(d, G-8)。根据以上数据并对照文献数据^[7], 鉴定该化合物为芹菜素(apigenin)。

化合物6: 黄色粉末(甲醇), mp 235~237 °C, 紫外灯下呈黄色, 喷AlCl₃溶液后出现黄色荧光, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 提示为黄酮类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) δ : 13.04, 12.95(各1H, s, OH-5, 5'), 10.76, 10.64(各1H, br s, OH-7, 7'), 7.97(1H, dd, $J=8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 7.94(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 7.61(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2'', 6''), 7.13(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.87(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3'', 5''), 6.81(1H, s, H-3'), 6.79(1H, s, H-3), 6.43(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.39(1H, s, H-6''), 6.16(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 3.71(3H, s, OCH₃)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 100 MHz) δ : 182.6(s, G-4), 182.1(s, G-4''), 164.5(s, G-7), 164.2(s, G-7''), 163.6(s, G-2), 162.6(s, G-2''), 162.4(s, G-5'), 161.0(s, G-5), 161.9(s, G-4''), 159.9(s, G-4'), 157.8(s, G-9), 155.0(s, G-9''), 131.8(d, G-6'), 128.4(d, G-6''), 128.4(d, G-2''),

128 3(d, G-2'), 123. 4(s, G-3'), 121. 5(s, G-1'), 120 4(s, G-1''), 116 6(d, G-5'), 114. 9(d, G-5'''), 114 9(d, G-3'''), 104 4(s, G-8'), 104 1(s, G-10), 104 1(s, G-10'), 103 6(d, G-3), 103 4(d, G-3''), 99 1(d, G-6), 99 3(d, G-6''), 94 3(d, G-8)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定该化合物为罗汉松双黄酮 A (podocarpusflavone A)。

化合物 7: 淡黄色粉末(甲醇), mp > 300 °C, 1% 三氯化铁溶液显色呈黄绿色, 5% 硫酸-乙醇溶液显色呈黄色, 盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ 13. 13(2H, s, OH-5, 5''), 10. 76(2H, br s, OH-7, 7''), 10 25(2H, br s, OH-4, 4''), 7. 52(4H, d, *J*= 8. 8 Hz, H-2', 6', 2''', 6'''), 6. 77(2H, s, H-3, 3''), 6. 72(4H, d, *J*= 8. 8 Hz, H-3', 5', 3''', 5'''), 6 45(2H, s, H-6, 6''); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ 181. 6(s, G-4, 4''), 163. 2(s, G-2, 2''), 162 1(s, G-7, 7''), 160 6(s, G-5, 5''), 160 4(s, G-4', 4'''), 154 4(s, G-9, 9''), 127. 5(d, G-2', 6', 2''', 6'''), 120 8(s, G-1', 1''), 115 4(d, G-3', 5', 3''', 5'''), 103 3(s, G-10, 10''), 102 2(d, G-3, 3''), 98 1(d, G-6, 6''), 97. 9(s, G-8, 8'')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定该化合物为柏木双黄酮(cupressuflavone)。

化合物 8: 淡黄色粉末(甲醇), mp 252~254 °C, 盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均为阳性。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ 12 9(1H, s, OH-5), 9 41(1H, s, OH-3'), 7. 56(1H, dd, *J*= 8. 4, 2 0 Hz, H-6'), 7. 44(1H, d, *J*= 2 0 Hz, H-2'), 7. 10(1H, d, *J*= 8. 4 Hz, H-5'), 6 81(1H, s, H-3), 6 80(1H, d, *J*= 2 0 Hz, H-8), 6. 44(1H, d, *J*= 2 0 Hz, H-6), 5 07(1H, d, *J*= 7. 6 Hz, H-1, 1''), 3 86(3H, s, OCH₃)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ 181. 5(s, G-4), 163 7(s, G-2), 162. 6(s, G-7), 160 7(s, G-5), 156. 5(s, G-9), 150 9(s, G-3'), 146 4(s, G-4'), 122. 5(s, G-1'), 118 4(d, G-6c), 112 7(d, G-5c), 11 11 7(d, G-2c), 105 1 0(s, G-10), 103 1 4(d, G-3), 99 1 2(d, G-6), 94 1 4(d, G-8), 55 1 4(q, OCH₃); 99 1 5(s, G-1d), 72 1 7(d, G-2d), 76 1 0(d, G-3d), 69 1 1(d, G-4d), 76 1 7(d, G-5d), 60 1 2(t, G-6d)。根据以上数据并对照文献数据, 鉴定该化合物为香叶木素-7-O-β-D-葡萄糖苷(diosmetin-7-O-β-D-glucoside)。

化合物 9: 白色针晶(丙酮), mp 140~142 e, 与β-谷甾醇¹H-NMR (CDCl₃) 谱数据一致, 与对照

品混合熔点不下降, 且与β-谷甾醇对照品共薄层色谱, 3种溶剂系统展开, 5% 浓硫酸-无水乙醇加热后显紫色, 显色行为和 R_f 值均相同^[10]。综合以上实验结果, 鉴定该化合物为β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 10: 白色结晶(丙酮), mp 240~242 e, Lieberman-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ 4 86(1H, m, H-3), 4 16(1H, br s, H-6), 11 65(3H, s, CH₃-19), 0 85(3H, t, *J*= 7 2 Hz, CH₃-29), 0 98(3H, d, *J*= 6 4 Hz, CH₃-21), 0 86(6H, d, *J*= 7 1 6 Hz, CH₃-26, 27), 0 73(3H, s, CH₃-18)。 ¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz) δ 76 1 7(d, G-6), 76 1 2(s, G-5), 67 1 7(d, G-3), 57 1 0(d, G-14), 57 1 0(d, G-17), 46 1 4(d, G-24), 46 1 3(d, G-9), 43 1 4(t, G-4), 43 1 3(s, G-13), 41 1 0(t, G-12), 39 1 5(s, G-10), 36 1 9(d, G-20), 36 1 1(t, G-7), 34 1 6(t, G-22), 33 1 7(t, G-2), 32 1 9(t, G-1), 31 1 6(d, G-8), 29 1 8(d, G-25), 29 1 0(t, G-16), 26 1 8(t, G-23), 25 1 0(t, G-15), 23 1 7(t, G-28), 22 1 1(t, G-11), 20 1 3(q, G-27), 19 1 6(q, G-26), 19 1 4(q, G-21), 17 1 6(q, G-19), 12 1 7(q, G-18), 12 1 5(q, G-29)。根据以上数据并对照文献数据^[11], 鉴定该化合物为(24S)-3β, 5A, 6B-豆甾烷-三醇[(24S)-stigmast-3β, 5A, 6B-triol]。

化合物 11: 白色结晶(丙酮), mp 220~223 e, Lieberman-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ 5 1 75(1H, d, *J*= 4 2 Hz, H-7), 5 1 23(1H, dd, *J*= 16 1 0, 7 1 6 Hz, H-23), 5 1 16(1H, dd, *J*= 16 1 0, 7 1 6 Hz, H-22), 4 1 32(1H, br s, H-6), 4 1 83(1H, m, H-3), 11 53(3H, s, CH₃-19), 11 04(3H, d, *J*= 6 4 Hz, CH₃-21), 0 95(3H, d, *J*= 6 1 8 Hz, CH₃-28), 0 86(3H, d, *J*= 6 4 Hz, CH₃-26), 0 85(3H, d, *J*= 6 4 Hz, CH₃-18), 0 65(3H, s, CH₃-18)。 ¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz) δ 14 11 5(s, G-8), 136 1 2(d, G-22), 132 1 0(d, G-23), 120 1 5(d, G-7), 76 1 1(s, G-5), 74 1 2(d, G-6), 67 1 6(d, G-3), 56 1 1(d, G-17), 55 1 2(d, G-14), 43 1 7(s, G-13), 43 1 7(d, G-9), 43 1 0(d, G-24), 41 1 9(t, G-4), 40 1 8(d, G-20), 39 1 8(t, G-12), 38 1 0(s, G-10), 33 1 8(t, G-2), 33 1 3(d, G-25), 32 1 6(t, G-1), 28 1 4(t, G-16), 23 1 4(t, G-15), 22 1 4(t, G-11), 2 11 4(q, G-26), 20 1 1(q, G-21), 19 1 8(q, G-27), 18 1 8(q, G-19), 17 1 8(q, G-28), 12 1 5(q, G-18)。根据以上数据并对照文献数据^[12], 鉴定该化合物为(22E, 24R)-麦角甾-7, 22-二烯-3β, 5A, 6B-三醇[(22E, 24R)-ergost-7, 22-dien-3β, 5A, 6B-triol]。

参考文献:

- [1] 中国药典[S] 一部1 2005
- [2] 刘莹, 李喜凤, 刘艾林, 等1 细皱香薷叶的化学成分研究[J] 中草药, 2009, 40(9): 1356-1359
- [3] 尹锋, 成亮, 楼凤昌1 佛手化学成分的研究[J] 中国天然药物, 2004, 2(3): 149-151
- [4] 杨燕军, 林洁红, 许雄伟1 枫香槲寄生化学成分的分与结构鉴定[J] 药学报, 2005, 40(4): 351-354
- [5] 潘剑宇, 周缓, 邹坤, 等1 简鞘蛇菰的化学成分研究[J] 中草药, 2008, 39(3): 327-331
- [6] 杨念云, 任爱农, 胡万春, 等1 菊花脑嫩茎叶的化学成分[J] 中国药科大学学报, 2005, 36(5): 402-404
- [7] 吕辉, 李茜, 仲婕, 等1 沙生蜡菊黄酮类成分的研究[J] 中国药杂志, 2008, 43(1): 11-13
- [8] Marcus V B, Jamile B S, Juceni P D, *et al*1 Biflavonoids and other phenolics from *Caesalpinia pyramidalis* (Fabaceae) [J] *J Braz Chem Soc*, 2005, 16(6B): 1402-1405
- [9] Diana J, Kenneth R, Christian V, *et al*1 Flavonoid profiles of New Zealand kaur and other species of *Agathis* [J] *Phytochemistry*, 1995, 38(5): 1223-1228
- [10] 徐润生, 袁珂, 殷明文, 等1 羽芒菊化学成分研究[J] 中草药, 2009, 40(7): 1015-1018
- [11] Notaro G, Piccialli V, Sica D, *et al*1 3, 5, 6-Trihydroxylated sterols with a saturated nucleus from two populations of the marine sponge *Cliona copiosa* [J] *J Nat Prod*, 1991, 54(6): 1570-1575
- [12] Gao J M, Hu L, Liu J K1 A novel sterol from Chinese truffles *tuber indicum* [J] *Steroids*, 2001, 66(10): 771-775

山茶叶化学成分研究()

金哲雄, 曲中原*

(哈尔滨商业大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150076)

摘要: 目的 研究山茶 *Camellia japonica* 叶的化学成分。方法 采用各种现代色谱手段对其化学成分进行分离, 利用理化性质结合光谱数据鉴定化合物。结果 分离鉴定了 11 个化合物, 分别为槲皮素(1)、(-)表儿茶素(2)、大花新哨呐草素(特利马素0, 3)、小木麻黄素(4)、1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰基-B-D-葡萄糖(5)、英国栎精(6)、榛子素 A(7)、木麻黄素(8)、山茶鞣质 A(9)、山茶鞣质 B(10)、山茶鞣质 C(11)。结论 以上化合物均为首次从山茶叶中分离得到。

关键词: 山茶科; 山茶叶; 山茶鞣质

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)07-1068-05

山茶叶 *Camellia japonica* L1 为山茶科植物山茶的叶。主产于我国江苏、浙江、云南、四川等地区。民间用于治疗吐血、衄血、肠风下血、赤痢、痔疮出血、妇人血崩及乳糜血尿等疾病^[1]。国外报道山茶叶中的鞣质成分对动物的皮肤癌和肠癌有明显的抑制作用^[2]。为了开发利用山茶植物资源, 寻找其活性成分, 本实验对购自云南的山茶叶的化学成分进行了系统研究, 从中得到 11 个化合物, 分别鉴定为槲皮素(quercetin, 1)、(-)表儿茶素[(-)epicatechin, 2]、大花新哨呐草素(特利马素 0, tellimagrandin, 3)、小木麻黄素(strictinin, 4)、1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰基-B-D-葡萄糖(1, 2, 3, 4, 6-pentao-galloyl-B-D-glucose, 5)、英国栎精(pedunculagin, 6)、榛子素 A(heterophyllin A, 7)、木麻黄素(castariin, 8)、山茶鞣质 A(camelliatannin A, 9)、山茶鞣质 B(camelliatannin B, 10)、山茶鞣质 C(camelliatannin C, 11)。以上化合物均为首次从山茶叶中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AM600 型 NMR 测试仪; Shimadzu UV180 型紫外测定仪; JEOL GE XHX100MS 仪; HL) 2 自动流份收集仪恒流泵, 产于上海市沪西机器厂; AFQ 旋转薄膜蒸发仪, 产于天津玻璃仪器厂。Diaion HP-20 大孔吸附树脂日本三菱公司; MCI-gel CHP-HW-40, 日本 TOSOH 公司; Sephadex LH-20 凝胶, Amersham Pharmacia Biotech 公司。山茶叶于 2005 年 12 月购于云南省昆明市中药材市场, 由哈尔滨商业大学药学院中药鉴定教研室张德连教授鉴定, 该药材为山茶科植物山茶 *Camellia japonica* L1 干燥叶, 样品现存于哈尔滨商业大学中药标本室。

2 提取与分离

山茶叶 2 kg, 用 70% 丙酮破碎提取, 滤过, 提取液于 40 e 真空浓缩后, 用乙醚、醋酸乙酯萃取。得到乙醚提取物 13 g, 醋酸乙酯提取物 45 g。醋酸乙酯提取物用 Diaion HP-20 柱色谱分离, 以乙醇-水

* 收稿日期: 2009-11-20

基金项目: 黑龙江省留学回国人员重点科技项目(黑人发[2009]23 号)

作者简介: 金哲雄, 黑龙江哈尔滨市人, 博士, 教授、博士生导师, 长期从事中药化学成分及其质量标准化研究。

Tel: (0451) 84806033 E-mail: jin-ai-pu@vip.163.com