

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005
- [2] 刘莹, 李喜凤, 刘艾林, 等. 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. 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. 枫香榭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. 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. 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. 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. 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. 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. 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. 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 K. A novel sterol from Chinese truffles *tuber indicum* [J]. *Steroids*, 2001, 66(10): 771-775

山茶叶化学成分研究(I)

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 II, 3)、小木麻黄素(4)、1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰基- β -D-葡萄糖(5)、英国栎精(6)、槲子素 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* L. 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(queretin, 1)、(-)表儿茶素[(-)epicatechin, 2]、大花新哨呐草素(特利马素 II, tellimagrandin II, 3)、小木麻黄素(strictinin, 4)、1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰基- β -D-葡萄糖(1, 2, 3, 4, 6-pentagalloyl- β -D-glucose, 5)、英国栎精(pedunculagin, 6)、槲子素 A(heterophyllin A, 7)、木麻黄素(casuarin, 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 GX400 型核磁共振仪; HL-2 自动流份收集仪恒流泵, 产于上海市沪西机器厂; AFQ 旋转薄膜蒸发器, 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* L. 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℃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 ar pu@vip 163.com

(20% → 40% → 60% → 80%) 梯度洗脱, 得到 20% 乙醇提取物 23.6 g。取乙醇提取物 20 g, 用 Toyopearl HW-40 柱色谱分离, 以甲醇-水(3: 7 → 4: 6 → 6: 4 → 7: 3) 梯度洗脱, 得到 4 个组分(Fr. I: 1.866 mg; Fr. II: 4.218 mg; Fr. III: 1.700 mg; Fr. IV: 1.300 mg)。Fr. I 经 MCF gel CHP-20P 柱色谱反复分离得到化合物 **1** (134 mg)、**2** (130 mg)、**4** (89 mg); Fr. II 经 Toyopearl HW-40 柱色谱反复分离得到化合物 **7** (69 mg)、**8** (123 mg)、**10** (110 mg)、**11** (105 mg); Fr. III 经 Sephadex LH-20 柱色谱反复分离得到化合物 **9** (100 mg)、**3** (56 mg)、**5** (47 mg); Fr. IV 经 Toyopearl HW-40、Sephadex LH-20 反复柱色谱分离, 得到化合物 **6** (66 mg)。正相 HPLC 采用 Waters M4 液相色谱仪, 柱 Zorbax SIL (150 mm × 4.6 mm, 5 μm), 检测波长 280 nm, 室温, 体积流量 2.5 mL/min, 流动相: 环己烷-甲醇-四氢呋喃-甲酸(55: 33: 11: 1)-草酸 450 mg/L。反相 HPLC 采用 Shimadzu LC-6A 液相色谱仪, 柱 Lichrospher Rp18 (250 mm × 4 mm, 5 μm), 检测波长 280 nm, 温度 40 °C, 流动相: 磷酸缓冲液-乙醇-醋酸乙酯(85: 10: 5), 体积流量 1.1 mL/min。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色无定形粉末(丙酮), 其分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$, FAB-MS m/z : 325 $[M + Na]^+$; 1H -NMR ($Me_2CO-d_6 + D_2O$, 300 MHz) δ : 6.23 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.49 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.95 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5'), 7.63 (1H, dd, $J = 2.1, 8.7$ Hz, H-6'), 7.76 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 13.02 (1H, s, 5-OH), 10.12 (1H, br s, 7-OH), 9.90 (3H, br s, 3, 3', 4'-OH); ^{13}C -NMR ($Me_2CO-d_6 + D_2O$, 126 MHz) δ : 147.1 (C-2), 135.9 (C-3), 176.9 (C-4), 156.4 (C-5), 99.7 (C-6), 165.1 (C-7), 95.3 (C-8), 162.4 (C-9), 105.2 (C-10), 122.5 (C-1'), 114.6 (C-2'), 146.2 (C-3'), 148.2 (C-4'), 112.4 (C-5'), 119.3 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[3], 故确定其为槲皮素。

化合物 **2**: 浅棕色无定形粉末(丙酮), 与三氯化铁试剂反应显蓝色, 其分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$, FAB-MS m/z : 313 $[M + Na]^+$; 1H -NMR ($Me_2CO-d_6 + D_2O$, 300 MHz) δ : 4.85 (1H, s, br, H-2), 4.18 (1H, m, H-3), 2.83 (1H, dd, $J = 4.5, 16.5$ Hz, H-4), 2.71 (1H, s, dd, $J = 3.0, 16.5$ Hz, H-4), 6.00 (1H, s, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 5.90 (1H, s, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 7.03 (1H, s, d, $J = 2$ Hz, H-2'), 6.77 (1H, s,

d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.81 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6')。 ^{13}C -NMR ($Me_2CO-d_6 + D_2O$, 126 MHz) δ : 79.2 (C-2), 66.7 (C-3), 28.7 (C-4), 99.5 (C-4a), 157.4 (C-5), 95.9 (C-6), 157.3 (C-7), 95.3 (C-8), 156.8 (C-8a), 131.6 (C-1'), 115.0 (C-2'), 145.2 (C-3'), 145.1 (C-4'), 115.3 (C-5'), 119.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[4], 故确定其为(-)表儿茶素。

化合物 **3**: 浅棕色无定形粉末(丙酮), 与三氯化铁试剂反应显蓝色, 明胶试剂反应阳性, 其分子式为 $C_{41}H_{30}O_{26}$, FAB-MS m/z : 961 $[M + Na]^+$; 1H -NMR ($Me_2CO-d_6 + D_2O$, 600 MHz) δ : 7.09, 6.99, 6.96 (2H, s, galloyl), 6.20 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glur1), 5.58 (1H, dd, $J = 8.0, 9.5$ Hz, Glur2), 5.83 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, Glur3), 5.20 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, Glur4), 4.54 (1H, dd, $J = 6.0, 9.5$ Hz, Glur5), 5.36 (1H, dd, $J = 6.0, 13.0$ Hz, Glur6), 3.87 (1H, d, $J = 13.0$ Hz, Glur6)。 ^{13}C -NMR ($Me_2CO-d_6 + D_2O$, 126 MHz) δ : 93.8 (Glur1), 71.8 (Glur2), 73.3 (Glur3), 70.8 (Glur4), 73.1 (Glur5), 63.0 (Glur6), 166.8, 168.2, 166.7, 166.2, 166.0 (ester carbonyl)。以上数据与文献报道一致^[5], 故确定其为特利马素 II。

化合物 **4**: 浅棕色无定形粉末(丙酮), 与三氯化铁试剂反应显蓝色, 明胶试剂反应阳性, 其分子式为 $C_{27}H_{22}O_{18}$, FAB-MS m/z : 657 $[M + Na]^+$; 1H -NMR ($Me_2CO-d_6 + D_2O$, 600 MHz) δ : 7.15 (2H, s, galloyl), 6.70, 6.55 (1H, s, HHDP), 5.71 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glur1), 3.67 (1H, dd, $J = 8.0, 9.0$ Hz, Glur2), 3.80 (1H, dd, $J = 9.0, 10.0$ Hz, Glur3), 4.88 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, Glur4), 4.08 (1H, dd, $J = 6.5, 10.0$ Hz, Glur5), 5.30 (1H, dd, $J = 6.5, 13.5$ Hz, Glur6), 3.75 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, Glur6)。 ^{13}C -NMR ($Me_2CO-d_6 + D_2O$, 126 MHz) δ : 92.0 (Glur1), 75.8 (Glur2), 77.2 (Glur3), 69.0 (Glur4), 73.1 (Glur5), 63.0 (Glur6), 166.8, 166.4, 166.1 (ester carbonyl)。以上数据与文献报道一致^[6], 故确定其为小木麻黄素。

化合物 **5**: 浅棕色无定形粉末(丙酮), 与三氯化铁试剂反应显蓝色, 明胶试剂反应阳性, 其分子式为 $C_{41}H_{32}O_{26}$, FAB-MS m/z : 963 $[M + Na]^+$; 1H -NMR ($Me_2CO-d_6 + D_2O$, 600 MHz) δ : 7.15, 7.10, 7.05, 6.99, 6.96 (2H, s, galloyl × 5), 6.29 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, Glur1), 5.67 (1H, dd, $J = 8.5, 10.0$ Hz, Glur2), 6.00 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, Glur3), 5.56

(1H, t, $J = 10.0$ Hz, Glr 4), 4.54 (1H, ddd, $J = 2.0, 5.0, 10.0$ Hz, Glr 5), 4.58 (1H, dd, $J = 2.0, 12.0$ Hz, Glr 6), 4.31 (1H, dd, $J = 5.6, 10.0$ Hz, Glr 6), $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 126 MHz) δ : 93.4 (Glr 1), 74.9 (Glr 2), 74.4 (Glr 3), 69.5 (Glr 4), 72.1 (Glr 5), 62.9 (Glr 6), 166.9, 166.5, 166.1, 165.8, 165.4 (ester carbonyl)。以上数据与文献报道一致^[7], 故确定其为 1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰基- β -D-葡萄糖。

化合物 6: 浅棕色无定形粉末(丙酮), 与三氯化铁试剂反应显蓝色, 明胶试剂反应阳性, 其分子式为 $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_{22}$, FAB-MS m/z : 807 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 600 MHz) δ : 6.63, 6.62 (1H in total), 6.58, 6.58 (1H in total), 6.53, 6.49 (1H in total), 6.31, 6.30 (1H in total), 5.40 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, Glr 1 α), 5.01 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, Glr 1 β), 5.02 (1H, dd, $J = 3.9, 10.2$ Hz, Glr 2 α), 4.81 (1H, dd, $J = 8.1, 9.0$ Hz, Glr 2 β), 5.41 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, Glr 3 α), 5.18 (1H, dd, $J = 9.0, 10.2$ Hz, Glr 3 β), 5.04 (1H, t, $J = 10.2$ Hz, Glr 4 α), 5.03 (1H, t, $J = 10.2$ Hz, Glr 4 β), 4.55 (1H, m, Glr 5 α), 4.16 (1H, m, Glr 5 β), 5.20 (1H, dd, $J = 6.9, 13.2$ Hz, Glr 6 α), 5.24 (1H, dd, $J = 6.9, 13.2$ Hz, Glr 6 β), 3.74 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, Glr 6 α), 3.81 (1H, d, $J = 13.2$ Hz, Glr 6 β)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 126 MHz) δ : 91.4 (Glr 1 α), 95.1 (Glr 1 β), 75.4 (Glr 2 α), 78.1 (Glr 2 β), 75.6 (Glr 3 α), 77.4 (Glr 3 β), 69.6 (Glr 4 α), 69.5 (Glr 4 β), 67.1 (Glr 5 α), 72.6 (Glr 5 β), 63.4 (Glr 6 α), 63.5 (Glr 6 β)。以上数据与文献报道一致^[6], 故确定其为英国栎精。

化合物 7: 浅棕色无定形粉末(丙酮), 与三氯化铁试剂反应显蓝色, 明胶试剂反应阳性。FAB-MS m/z : 809 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_{26}$, $^1\text{H-NMR}$ ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 600 MHz) δ : 7.24, 7.03 (2H, s, galloyl $\times 2$), 6.62, 6.48 (1H, s, HHDP), 6.43 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, Glr 1), 4.22 (1H, dd, $J = 4.0, 10.0$ Hz, Glr 2), 5.56 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, Glr 3), 5.06 (1H, t, $J = 10.0$ Hz, Glr 4), 4.57 (1H, dd, $J = 6.5, 10.0$ Hz, Glr 5), 5.26 (1H, dd, $J = 6.5, 13.5$ Hz, Glr 6), 3.75 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, Glr 6), $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 126 MHz) δ : 92.9 (Glr 1), 70.3 (Glr 2), 74.3 (Glr 3), 70.6 (Glr 4), 70.5 (Glr 5), 63.3 (Glr 6), 165.4, 167.2, 167.7, 168.3 (estr car-

bonyl)。以上数据与文献报道一致^[8], 故确定其为槲子素 A。

化合物 8: 浅棕色无定形粉末(丙酮), 与三氯化铁试剂反应显蓝色, 明胶试剂反应阳性, 其分子式为 $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_{22}$, FAB-MS m/z : 807 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 600 MHz) δ : 6.73, 6.50, 6.36 (1H, s, HHDP), 5.54 (1H, d, $J = 4.80$ Hz, Glr 1), 4.64 (1H, dd, $J = 2.4, 4.8$ Hz, Glr 2), 5.46 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, Glr 3), 5.07 (1H, dd, $J = 2.4, 8.1$ Hz, Glr 4), 4.08 (1H, dd, $J = 3.0, 8.1$ Hz, Glr 5), 4.68 (1H, dd, $J = 3.0, 12.3$ Hz, Glr 6), 3.81 (1H, d, $J = 12.3$ Hz, Glr 6), $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 126 MHz) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[6], 故确定其为木麻黄素。

化合物 9: 浅棕色无定形粉末(丙酮), 与三氯化铁试剂反应显蓝色, 明胶试剂反应阳性, 其分子式为 $\text{C}_{49}\text{H}_{36}\text{O}_{27}$, FAB-MS m/z : 1057 $[\text{M} + \text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 600 MHz) δ : 6.26, 6.47, 6.65 (1H, s, HHDP $\times 2$), 5.03 (1H, br, s, Ec 2), 4.24 (1H, br, s, Ec 3), 2.85 (1H, br, dd, $J = 3.5, 16$ Hz, Ec 4), 2.73 (1H, br, d, $J = 16$ Hz, Ec 4), 5.91 (1H, s, Ec 6), 7.18 (1H, br, s, Ec 2'), 6.93 (1H, br, d, $J = 8$ Hz, Ec 5'), 6.83 (1H, br, d, $J = 8$ Hz, Ec 6'), 4.71 (1H, br, s, Glr 1), 4.93 (1H, br, s, Glr 2), 4.99 (1H, br, d, $J = 3$ Hz, Glr 3), 5.07 (1H, br, dd, $J = 3.0, 7.0$ Hz, Glr 4), 3.81 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glr 5), 4.48 (1H, br, d, $J = 12.0$ Hz, Glr 6), 3.38 (1H, br, d, $J = 12$ Hz, Glr 6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 126 MHz) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[9], 故确定其为山茶鞣质 A。

化合物 10: 浅棕色无定形粉末(丙酮), 与三氯化铁试剂反应显蓝色, 明胶试剂反应阳性, 其分子式为 $\text{C}_{49}\text{H}_{36}\text{O}_{27}$, FAB-MS m/z : 1057 $[\text{M} + \text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 600 MHz) δ : 6.47, 6.53, 6.80 (1H, s, HHDP $\times 2$), 4.78 (1H, br, s, Ec 2), 4.15 (1H, m, Ec 3), 2.82 (1H, br, dd, $J = 3.5, 16.0$ Hz, Ec 4), 2.67 (1H, br, d, $J = 16.0$ Hz, Ec 4), 5.98 (1H, s, Ec 8), 7.01 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, Ec 2'), 6.74 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, Ec 5'), 6.79 (1H, dd, $J = 1.5, 8.5$ Hz, Ec 6'), 4.66 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, Glr 1), 4.82 (1H, dd, $J = 1.0, 2.5$ Hz, Glr 2), 5.21 (1H, t, $J = 2.5$ Hz, Glr 3), 5.27 (1H, dd, $J = 2.5, 8.0$ Hz, Glr 4), 4.12 (1H, ddd, $J =$

表 1 化合物 8~ 11 的核磁共振碳谱数据

Table 1 ^{13}C NMR Data of compounds 8– 11

	碳位	8		9		10		11	
Glucose	C-1	67.7		38.2		38.1		68.3	
	C-2	76.9		80.3		81.5		78.6	
	C-3	70.7		76.5		76.4		76.5	
	C-4	77.1		75.8		75.9		72.2	
	C-5	68.4		69.2		68.6		69.1	
	C-6	68.1		67.1		67.9		67.9	
HHDP	C-1, 1'	115.1	115.9	115.4	115.6	115.4	115.8	114.9	116.8
		116.3	116.6	115.7	116.9	115.9	117.0	113.9	114.1
	C-2, 2'	120.5	125.5	122.2	124.2	122.4	124.0	124.9	127.2
		127.4	127.6	125.9	127.2	125.9	127.4	127.5	127.6
	C-3, 3'	105.1	106.9	105.2	107.4	105.8	107.3	106.7	109.1
		108.3	115.9	108.6	128.0	108.9	128.1	107.5	107.9
	C-4, 4'	145.0	145.1	145.0	145.2	145.1	145.2	145.1	145.1
		145.7	146.2	145.2	145.4	145.2	145.7	145.1	145.2
	C-5, 5'	134.8	135.6	134.9	135.8	135.2	155.9	135.4	136.8
		136.5	138.4	136.3	137.5	136.5	137.6	135.8	136.0
	C-6, 6'	143.6	143.8	142.7	143.3	143.1	143.2	143.8	144.1
		144.3	144.5	144.2	144.2	144.3	144.4	144.3	143.3
	C-7, 7'	164.7	168.6	167.2	167.8	167.9	168.7	169.7	167.3
		169.3	170.2	169.1	170.4	169.6	170.6	169.4	168.8
Epicatechin	C-2			79.4		70.0		79.1	
	C-3			66.5		66.6		66.6	
	C-4			29.1		29.3		28.9	
	C-4			99.6		100.1		99.1	
	C-5			156.4		155.6		157.1	
	C-6			96.6		107.2		103.8	
	C-7			155.9		155.6		155.7	
	C-8			105.2		96.5		94.9	
	C-8			153.9		155.2		153.3	
	C-1'			132.0		131.9		131.9	
	C-2'			115.0		115.0		115.1	
	C-3'			145.0		145.2		145.1	
	C-4'			145.1		144.3		144.7	
	C-5'			115.7		115.4		115.3	
	C-6'			119.4		119.2		119.5	

1.0, 3.0, 8.0 Hz, Glu-5), 4.73 (1H, dd, $J = 3.0, 12.0$ Hz, Glu-6), 3.83 (1H, d, $J = 1.0, 12.0$ Hz, Glu-6). ^{13}C -NMR ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 126 MHz) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[9], 故确定其为山茶鞣质 B。

化合物 11: 浅棕色无定形粉末(丙酮), 与三氯化铁试剂反应显蓝色, 明胶试剂反应阳性, 其分子式为 $\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{O}_{28}$, FAB-MS m/z : 1 075 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H -NMR ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 600 MHz) δ 6.53, 6.73, 6.64, 6.64 (1H, s, HHDP $\times 2$), 4.78 (1H, br, s, Ec-2), 4.17 (1H, m, Ec-3), 2.94 (1H, dd, $J = 4.5, 17$ Hz, Ec-4), 2.74 (1H, dd, $J = 2.5, 17$ Hz, Ec-4), 5.84 (1H, s, Ec-8), 6.99 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, Ec-2'), 6.74 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, Ec-5'), 6.78 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, Ec-6'), 5.75 (1H, d, $J =$

2.0 Hz, Glu-1), 5.42 (1H, dd, $J = 2.0, 9.0$ Hz, Glu-2), 5.89 (1H, dd, $J = 2.0, 9.0$ Hz, Glu-3), 5.53 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, Glu-4), 4.32 (1H, br, d, $J = 8.0$ Hz, Glu-5), 4.60 (1H, dd, $J = 2.5, 12.5$ Hz, Glu-6), 3.98 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, Glu-6)。

^{13}C -NMR ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6 + \text{D}_2\text{O}$, 126 MHz) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[10], 故确定其为山茶鞣质 C。

参考文献:

- [1] 宋立人, 洪 恂, 丁绪亮, 等. 现代中药学大辞典 [M]. 上册. 北京: 人民卫生出版社, 2000
- [2] Yoshida T, Chou T, Haba K, *et al.* Camellin B and nobotanin I, macrocyclic ellagitannin dimmers and related dimmers, and their antitumor activity [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(11): 3174-3176
- [3] 孙丽仁, 何明珍, 冯育林, 等. 山蜡梅叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1214-1216
- [4] 张红生, 康利平, 邹 鹏, 等. 小果拔毒化学成分研究 [J].

- 中草药, 2009, 40(1): 11-14
- [5] Wilkins C K, Bohm B A. Ellagitannins from *Tellima grandiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15: 211-214
- [6] Takuo O, Takashi Y, Mariko A, *et al.* Tannins of *Casuarina* and *Stachyurus* species. Part I. Structures of peduncularin, casuarictin, stricinin, casuariin and stychnurin [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1983, 1: 1765-1772
- [7] Haddock E A, Gupta R K, Al-Safi S M K, *et al.* The metabolism of gallic acid and hexahydroxydiphenic acid in plants [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1982, 1: 2515-2524
- [8] Yoshida T, Jin Z X, Okuda T. Heterophyllins A, B, C, D and E, ellagitannin monomers and dimer from *Corylus heterophylla* Fisch [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(1): 49-54
- [9] Hatano T, Shoko S, Han L, *et al.* Tannins of theaceous plants. III camelliatannins A and B, two new complex tannins from *Camellia japonica* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(4): 876-880
- [10] Han L, Hatano T, Yoshida T, *et al.* Tannins of theaceous plants. V. Camelliatannins F, G and H, three new tannins from *Camellia japonica* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42: 1399-1409

聚花白饭树的生物碱成分研究

梁洁平¹, 王国才^{1,2}, 王 英^{1,2}, 张晓琦^{1,2}, 叶文才^{1,2*}

(1 暨南大学 中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632; 2 暨南大学 中药药效物质基础及创新药物研究广东省高校重点实验室, 广东 广州 510632)

摘 要: 目的 对聚花白饭树 *Flueggea leucopyra* 的生物碱成分进行研究。方法 采用各种色谱技术进行分离, 利用波谱技术和理化常数对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 从聚花白饭树叶及嫩枝的总生物碱部位中分离并鉴定了 10 个化合物, 分别为 epibubbiadine (1)、布比林仙定 (bubbialidine, 2)、一叶萩碱 (securinine, 3)、4-epiphyllanthine (4)、securitinine (5)、(+)-15 α -methoxy-14, 15-dihydrophyllorchrysine (6)、4-hydroxysecurinine (7)、一叶萩醇 A (securinol A, 8)、一叶萩醇 B (securinol B, 9) 及 phyllanthidine (10)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 聚花白饭树; 生物碱; 一叶萩碱

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)07-1072-04

聚花白饭树 *Flueggea leucopyra* Willd. 为大戟科白饭树属植物, 产于四川、云南等省, 在印度和斯里兰卡也有分布^[1]。目前, 对于该植物的化学成分研究国内外尚没有报道。我们曾对其同属植物一叶萩^[2,3]、白饭树^[4]的化学成分进行了研究。为进一步研究该属植物的一叶萩型生物碱成分以开发白饭树属植物的资源, 对聚花白饭树的生物碱成分进行了研究。本研究报道了从该植物的叶及嫩枝的总生物碱部位中分离得到的 10 个化合物, 根据理化性质和波谱数据, 分别鉴定为 epibubbiadine (1)、布比林仙定 (bubbialidine, 2)、一叶萩碱 (securinine, 3)、4-epiphyllanthine (4)、securitinine (5)、(+)-15 α -methoxy-14, 15-dihydrophyllorchrysine (6)、4-hydroxysecurinine (7)、一叶萩醇 A (securinol A, 8)、一叶萩醇 B (securinol B, 9) 及 phyllanthidine (10)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

JASCO V-550 紫外/可见光谱仪; JASCO FT/IR-480 Plus Fourier Transform 红外光谱仪 (KBr 压片); JASCO P-1020 旋光仪; Bruker AV-400 型核磁共振仪; Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪。

柱色谱用硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; 硅胶 GF₂₅₄ 薄层预制板为烟台化学工业研究所产品; RP-18 F₂₅₄ 薄层预制板和 ODS 柱色谱材料为 Merck 公司产品; Sephadex LH-20 柱色谱材料为 Pharmacia 公司产品; 所用试剂均为分析纯。

聚花白饭树叶及嫩枝采自云南省怒江州, 由怒江州民族医药研究所周元川先生鉴定为大戟科植物聚花白饭树 *Flueggea leucopyra* Willd.。

2 提取和分离

干燥聚花白饭树枝叶 20 kg, 粉碎, 用 95% 乙醇室温下渗漉提取, 合并提取液, 减压浓缩得总浸膏。总浸膏用适量水混悬, 并用稀酸调节至 pH 6, 加入氯仿萃取。萃取后的酸水液用氨水碱化至 pH 8, 再

* 收稿日期: 2009-12-05

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (8451063201000135); 中国博士后科学基金资助项目 (20070410841); 国家杰出青年基金资助项目 (30625039)

* 通讯作者 叶文才 Tel: (020) 85220936 E-mail: chywc@yahoo.com.cn