

长柱金花茶叶的化学成分研究 (II)

陈秋虹¹, 黄艳², 周洁洁³, 覃祖前⁴, 刘布鸣², 柴玲², 莫建光^{1*}

1. 广西分析测试研究中心, 广西 南宁 530022

2. 广西中医药研究院 广西中药质量标准研究重点实验室, 广西 南宁 530022

3. 郑州黄河护理职业学院, 河南 郑州 450000

4. 广西贵港市人民医院, 广西 贵港 537100

摘要: 目的 研究长柱金花茶 *Camellia nitidissima* var. *longistyla* 叶的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、制备液相等多种手段进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从长柱金花茶叶 95%乙醇提取物中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为山柰酚 (1)、3,5,6,7,4'-五羟基二氢黄酮 (2)、6-羟基山柰酚 (3)、(-)-表阿福豆素 (4)、(-)-表儿茶素 (5)、山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷 (6)、 α -菠菜甾醇 (7)、 β -胡萝卜苷 (8)、5,7,3',4'-四甲氧基黄酮 (9)、7,3',4'-三甲氧基-5-羟基黄酮 (10)、5,7,3',4',5'-五甲氧基黄酮 (11)、3-O-乙酰齐墩果酸 (12)、正三十四烷醇 (13)、 β -香树脂醇 (14)、 α -菠菜甾醇-3-O- β -D-吡喃半乳糖苷 (15)、芦丁 (16)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 2、3、9~11 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 山茶属; 长柱金花茶; 黄酮; 6-羟基山柰酚; 5,7,3',4'-四甲氧基黄酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)23-4845-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.23.004

Chemical constituents from leaves of *Camellia nitidissima* var. *longistyla* (II)

CHEN Qiu-hong¹, HUANG Yan², ZHOU Jie-jie³, QIN Zu-qian⁴, LIU Bu-ming², CHAI Ling², MO Jian-guang¹

1. Guangxi Center for Analysis and Test Research, Nanning 530022, China

2. Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences & Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Nanning 530022, China

3. Zhengzhou Yellow River Nursing Vocational College, Zhengzhou 450000, China

4. Guigang People's Hospital of Guangxi, Guigang 537100, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in the root of *Camellia nitidissima* var. *longistyla*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel, sephadex LH-20 column chromatography, preparative HPLC and so on. Their structures were determined by physical constants and spectral analyses. **Results** Sixteen compounds were obtained and identified as kaempferol (1), 3,5,6,7,4'-pentahydroxyflavone (2), 6-hydroxykaempferol (3), (-)-epiafzelechin (4), (-)-epicatechin (5), kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside (6), α -spinasterol (7), β -daucosterol (8), 5,7,3',4'-tetramethoxyflavone (9), 7,3',4'-trimethoxy-5-hydroxyflavone (10), 5,7,3',4',5'-pentamethoxyflavone (11), 3-O-acetyl oleanolic acid (12), *n*-tetratriacontanol (13), β -amyrin (14), α -spinasterol-3-O- β -D-galactopyranoside (15), and rutin (16). **Conclusion** All compounds are isolated from the plant for the first time. Compounds 2, 3, and 9—11 are isolated from the plants of *Camellia* for the first time.

Key words: *Camellia* L.; *Camellia nitidissima* Chi var. *longistyla* (Mo et Zhong) S. Y. Liang; flavonoids; 6-hydroxykaempferol; 5,7,3',4'-tetramethoxyflavone

长柱金花茶 *Camellia nitidissima* Chi var. (Theaceae) 山茶属 *Camellia* L. 金花茶组植物, 于 *longistyla* (Mo et Zhong) S. Y. Liang 属于山茶科 20 世纪 60 年代初在我国广西首次被发现, 被认为

收稿日期: 2017-04-17

基金项目: 广西基础研究专项: 金花茶及其制品质量控制方法研究 (2015ACZ03); 广西创新能力建设项目: 金花茶生物活性成分分离纯化及其技术标准研究 (11-114-14B)

作者简介: 陈秋虹 (1974—), 女, 广西合浦人, 高级工程师, 研究方向为从事产品分析测试和技术标准研究工作。E-mail: 1376363230@qq.com

*通信作者 莫建光 (1955—), 男, 教授级高级工程师, 主要从事保健食品和生物产品分析测试研究。E-mail: bhl0771@163.com

是世界最珍贵的植物品种之一^[1]，被誉为“幻想中的黄色山茶”“植物界的大熊猫”“茶族皇后”^[2]，并被列入国家一级重点保护植物中的8个保护植物品种之首位^[3]。据初步统计，目前世界上已知的金花茶有42种5变种，主产在我国广西，越南有4种，特有2种。广西东兴市与防城港市是金花茶的主要分布地区，其品种主要有长柱金花茶 *Camellia nitidissima* Chi var. *longistyla* (Mo et Zhong) S. Y. Liang、普通金花茶 *Camellia chrysantha* (Hu) Tuyama、防城金花茶 *Camellia chrysantha* var. *phaeopubisperma* S. Y. Liang et Z. H. Tang、东兴金花茶 *Camellia tunghinensis* H. T. Chang、显脉金花茶 *Camellia euphlebia* Merr. ex Sealy 等。

金花茶不仅有较高的观赏价值，而且具有一定的药用价值和营养价值，是传统的壮族民间用药。金花茶味微苦、涩、平。主治清热解毒、利尿消肿，茶叶主要用于咽喉炎、痢疾、肾炎、水肿、尿路感染、黄疸性肝炎、肝硬化腹水、高血压、预防肿瘤等；花主要用于便血、月经不调。金花茶为广西特有的植物资源，含有丰富的多糖类、黄酮类、茶多酚类、皂苷类等活性化学成分，以及多种对人体有重要保健作用的锗、硒、钼、钒、锰、锌以及大量的钾、钙、镁等元素；还含有赖氨酸、苏氨酸、谷氨酸、丝氨酸、天冬氨酸等氨基酸^[4]。金花茶叶具有增强机体免疫力、增强心肌收缩力、增强血管弹性、增进肝脏代谢、抗衰老、抑制肿瘤、降低血清胆固醇，降低血压、激活人体各种生物酶、平衡机体各种机能等作用^[5-10]。金花茶的花水煎服主要用于便血、月经不调^[11-12]，研究显示金花茶种子可以抑制肿瘤细胞增殖^[13]。

前期课题组已对长柱金花茶叶的化学成分做了部分研究，分离得到了8个化合物^[14]，同时采用GC-MS分析长柱金花茶脂溶性成分，主要为有机酸类化合物^[15]。为了更加深入研究长柱金花茶的化学成分，阐明其药效物质基础，为新药开发提供依据，本实验对长柱金花茶叶乙醇提取物的化学成分继续进行后续报道。通过各种色谱柱分离从中分离鉴定了16个化合物，分别为山柰酚(kaempferol, **1**)、3,5,6,7,4'-五羟基二氢黄酮(3,5,6,7,4'-pentahydroxyflavone, **2**)、6-羟基山柰酚(6-hydroxykaempferol, **3**)、(-)-表阿福豆素[(-)-epiafzelechin, **4**]、(-)-表儿茶素[(-)-epicatechin, **5**]、山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷(kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside, **6**)、α-

菠菜甾醇(α-spinasterol, **7**)、β-胡萝卜素(β-daucosterol, **8**)、5,7,3',4'-四甲氧基黄酮(5,7,3',4'-tetramethoxyflavone, **9**)、7,3',4'-三甲氧基-5-羟基黄酮(7,3',4'-trimethoxy-5-hydroxyflavone, **10**)、5,7,3',4',5'-五甲氧基黄酮(5,7,3',4',5'-pentamethoxyflavone, **11**)、3-O-乙酰齐墩果酸(3-O-acetyl oleanolic acid, **12**)、正三十四烷醇(*n*-tetratriacontanol, **13**)、β-香树脂醇(β-amyrin, **14**)、α-菠菜甾醇-3-O-β-D-吡喃半乳糖苷(α-spinasterol-3-O-β-D-galactopyranoside, **15**)、芦丁(rutin, **16**)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到，其中化合物**2**、**3**、**9**~**11**为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Waters 2545-2767-2489 制备型液相色谱仪(美国沃特世公司)；X-4 熔点仪(上海精科物理光学仪器厂)；Bruker Dre-600 MHz 超导核磁共振仪(德国布鲁克公司)；Agilent 5973N 气相色谱/四级杆质谱联用仪(美国安捷伦公司)；Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(瑞典 Pharmacia Biotech 公司)；柱色谱和薄层色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产；所用试剂均为分析纯。

长柱金花茶叶采集于广西防城港市，经广西中医药研究院赖茂祥研究员鉴定为山茶科山茶属金花茶组植物长柱金花茶 *Camellia nitidissima* Chi var. *longistyla* (Mo et Zhong) S. Y. Liang。

2 提取与分离

称取13.5 kg长柱金花茶叶，阴干，剪碎，经95%乙醇回流提取3次，每次3 h，滤过，合并提取液，减压回收乙醇，浓缩液再水浴挥干至无醇味，干燥后得浸膏，加水混悬，依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取，回收溶剂后得到各部位浸膏分别为325、87、106、574 g。

取氯仿部位浸膏87 g，经硅胶(200~300目)色谱柱色谱分离，经石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100)梯度洗脱，每个流分收集500 mL，薄层色谱(TLC)检视合并后，共收集18个流分Fr. 1~18。将Fr. 3流分合并后反复经硅胶和Sephadex LH-20葡聚糖凝胶柱色谱分离，得到化合物**7**(38 mg)、**8**(101 mg)。Fr. 5流分经Sephadex LH-20葡聚糖凝胶和制备型高效液相进行纯化，依次得到化合物**9**(4 mg)、**10**(5 mg)、**11**(3 mg)；Fr. 6流分经反复硅胶柱色谱分离，得到化合物**12**(10 mg)。Fr. 6流分经反复硅胶柱色谱分离得到化合物**13**(8 mg)；Fr. 10

流分经反复硅胶柱和 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱色谱分离得到无色针状结晶化合物 **14** (12 mg); Fr. 12 流分经反复硅胶柱色谱分离纯化得到白色片状结晶化合物 **15** (15 mg)。

取醋酸乙酯部位浸膏 72 g, 经硅胶 (1 614 g, 200~300 目) 色谱柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (100:0→98:2→95:5→90:10→80:20→70:30→60:40→50:50→0:100) 梯度洗脱, TLC 检视合并后, 共收集 8 个流分 Fr. 1~8。Fr. 5 经反复硅胶柱和 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱色谱分离, 最后利用高效液相制备色谱进一步分离纯化后得到化合物 **1** (13 mg)、**2** (14 mg)、**3** (8 mg)、**4** (6 mg)、**5** (7 mg)。

取正丁醇部位浸膏 574 g, 经 D-101 型大孔吸附树脂进行分离, 以水-乙醇作为洗脱溶剂, 按照以下 (100:0→30:70→60:40→90:10) 梯度进行洗脱分段, 共收集到 4 个极性段, 在 30:70 的极性段经 80~100 目的聚酰胺吸附树脂进行分离, 以水-甲醇 (100:0→90:10→70:30→50:50) 的梯度进行洗脱, 经薄层色谱合并流分 56~89, 并利用反相硅胶 C₈ 以及 C₁₈ 柱进一步纯化, 得到化合物 **6** (9 mg) 和 **16** (28 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末, mp 273~275 °C。EI-MS m/z : 286 [M]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 8.11 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 148.2 (C-2), 136.0 (C-3), 176.0 (C-4), 162.2 (C-5), 99.3 (C-6), 165.7 (C-7), 94.4 (C-8), 158.3 (C-9), 104.6 (C-10), 124.0 (C-1'), 130.6 (C-2'), 116.3 (C-3'), 160.4 (C-4'), 116.3 (C-5'), 130.6 (C-6')。其波谱数据与文献数据一致^[16], 故鉴定化合物 **1** 为山柰酚。

化合物 **2**: 黄色粉末, mp 214~216 °C。EI-MS m/z : 304 [M]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 7.35 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 5.88 (1H, s, H-8), 4.97 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-2), 4.53 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 85.0 (C-2), 73.6 (C-3), 198.5 (C-4), 164.5 (C-5), 147.0 (C-6), 168.9 (C-7), 96.3 (C-8), 164.5 (C-9), 101.8 (C-10), 124.3 (C-1'), 130.4 (C-2'), 116.1 (C-3'), 159.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 130.4 (C-6')。其波谱数据与文献数据一致^[17], 故鉴定化合物 **2** 为

3,5,6,7,4'-五羟基二氢黄酮。

化合物 **3**: 黄色粉末, mp 280~282 °C。EI-MS m/z : 302 [M]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 7.85 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.58 (1H, s, H-8)。其波谱数据与文献数据一致^[18], 故鉴定化合物 **3** 为 6-羟基山柰酚。

化合物 **4**: 浅棕色针状结晶 (甲醇), mp 240~242 °C, EI-MS m/z : 274 [M]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 7.35 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 5.88 (1H, s, H-8), 4.97 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-2), 4.53 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 78.1 (C-2), 65.7 (C-3), 27.6 (C-4), 164.8 (C-5), 130.0 (C-6), 168.9 (C-7), 96.3 (C-8), 164.5 (C-9), 101.8 (C-10), 129.3 (C-1'), 130.4 (C-2'), 116.1 (C-3'), 159.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 130.4 (C-6')。其波谱数据与文献数据一致^[19], 故鉴定化合物 **4** 为 (-)-表阿福豆素。

化合物 **5**: 浅黄色针状结晶 (甲醇), mp 246~248 °C。EI-MS m/z : 290 [M]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 6.96 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.78 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 5.94 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 5.91 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 4.81 (1H, s, H-2), 4.17 (1H, brs, H-3), 2.85 (1H, dd, $J = 16.4, 4.8$ Hz, H-4a), 2.73 (1H, dd, $J = 16.4, 4.8$ Hz, H-4b); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 79.9 (C-2), 67.5 (C-3), 29.3 (C-4), 157.4 (C-5), 95.8 (C-6), 157.7 (C-7), 96.4 (C-8), 158.0 (C-9), 100.0 (C-10), 132.3 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.9 (C-3'), 145.8 (C-4'), 115.9 (C-5'), 119.4 (C-6')。其波谱数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **5** 为 (-)-表儿茶素。

化合物 **6**: 黄色粉末, mp 174~176 °C。EI-MS m/z : 448 [M]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 8.18 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.85 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.46 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 5.45 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 3.52~3.98 (6H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 156.7 (C-2), 133.4 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 99.0 (C-6), 164.7 (C-7), 93.5 (C-8), 156.3 (C-9), 103.6 (C-10), 121.0 (C-1'), 130.6 (C-2'), 115.3 (C-3'), 160.4 (C-4'), 115.3 (C-5'), 130.6 (C-6'), 102.8 (C-1''), 74.6 (C-2''), 77.3 (C-3''), 70.4 (C-4''), 76.3 (C-5''), 61.6 (C-6'')。其波谱数据与文献数据基本一致^[21], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **7**: 无色片状结晶 (甲醇), mp 172~173 °C。EI-MS m/z : 412 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.62 (1H, m, H-3), 5.04 (1H, m, H-23), 0.54 (3H, s, H-18), 0.80 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-21), 5.13 (1H, m, H-7), 5.14 (1H, m, H-23), 0.86 (3H, d, $J = 8.6$ Hz, H-27), 0.83 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 37.2 (C-1), 31.5 (C-2), 71.1 (C-3), 38.0 (C-4), 40.3 (C-5), 29.6 (C-6), 117.5 (C-7), 139.6 (C-8), 49.4 (C-9), 34.2 (C-10), 21.6 (C-11), 39.5 (C-12), 43.3 (C-13), 55.1 (C-14), 23.0 (C-15), 28.5 (C-16), 55.9 (C-17), 12.1 (C-18), 13.1 (C-19), 40.9 (C-20), 21.1 (C-21), 138.2 (C-22), 129.4 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 21.4 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29)。其波谱数据与文献基本一致^[22], 故鉴定化合物 **7** 为 α -菠菜甾醇。

化合物 **8**: 白色粉末, mp 298~300 °C, 与 β -胡萝卜素对照品在多种溶剂系统展开进行 TLC 对照, R_f 值及显色行为一致, 且混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 **8** 为 β -胡萝卜素。

化合物 **9**: 白色粉末, mp 195~197 °C。EI-MS m/z : 342 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 7.66 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.50 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.11 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.82 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.53 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.66 (1H, s, H-3), 3.96 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.94 (3H, s, 5-OCH₃), 3.92 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.91 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 161.9 (C-2), 107.8 (C-3), 179.5 (C-4), 161.2 (C-5), 97.4 (C-6), 166.2 (C-7), 94.3 (C-8), 163.0 (C-9), 109.3 (C-10), 124.7 (C-1'), 111.3 (C-2'), 150.8 (C-3'), 153.7 (C-4'), 112.8 (C-5'), 121.1 (C-6'), 56.7 (4'-OCH₃), 56.7 (5-OCH₃), 56.6 (3'-OCH₃), 56.5 (7-OCH₃)。其波谱数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **9** 为 5,7,3',4'-四甲氧基黄酮。

化合物 **10**: 白色粉末, mp 199~200 °C。EI-MS m/z : 328 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 7.49 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.50 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.59 (1H, s, H-3), 3.96 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.93 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 163.9 (C-2), 107.0 (C-3), 180.0 (C-4),

162.0 (C-5), 97.4 (C-6), 166.4 (C-7), 94.2 (C-8), 161.3 (C-9), 109.2 (C-10), 123.4 (C-1'), 110.4 (C-2'), 149.5 (C-3'), 152.2 (C-4'), 121.4 (C-5'), 110.6 (C-6'), 56.1 (7-OCH₃), 56.0 (3'-OCH₃), 55.9 (4'-OCH₃)。其波谱数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **10** 为 7,3',4'-三甲氧基-5-羟基黄酮。

化合物 **11**: 白色粉末, mp 199~200 °C。EI-MS m/z : 372 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 7.25 (1H, s, H-6'), 7.25 (1H, s, H-2'), 6.85 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.53 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.70 (1H, s, H-3), 3.95 (3H, s, 5-OCH₃), 3.95 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.94 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.91 (3H, s, 7-OCH₃), 3.83 (3H, s, 4'-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 161.9 (C-2), 107.8 (C-3), 179.5 (C-4), 161.2 (C-5), 97.4 (C-6), 166.2 (C-7), 94.3 (C-8), 163.0 (C-9), 109.3 (C-10), 124.7 (C-1'), 111.3 (C-2'), 150.8 (C-3'), 153.7 (C-4'), 112.8 (C-5'), 121.1 (C-6'), 56.7 (4'-OCH₃), 56.7 (5-OCH₃), 56.6 (3'-OCH₃), 56.5 (7-OCH₃)。其波谱数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **11** 为 5,7,3',4',5'-五甲氧基黄酮。

化合物 **12**: 无色针状晶体 (乙醇), mp 260~262 °C。EI-MS m/z : 398 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.42 (3H, s, 27-CH₃), 1.05 (3H, s, 23-CH₃), 1.03 (3H, s, 30-CH₃), 0.93 (3H, s, 25-CH₃), 0.91 (3H, s, 29-CH₃), 0.82 (3H, s, 26-CH₃), 0.73 (3H, s, 24-CH₃), 4.20 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-3), 5.24 (1H, brs, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 38.7 (C-1), 23.7 (C-2), 81.0 (C-3), 38.1 (C-4), 55.2 (C-5), 18.1 (C-6), 33.0 (C-7), 39.2 (C-8), 47.4 (C-9), 37.6 (C-10), 23.3 (C-11), 122.2 (C-12), 143.7 (C-13), 41.5 (C-14), 27.9 (C-15), 23.4 (C-16), 46.3 (C-17), 41.6 (C-18), 45.8 (C-19), 30.6 (C-20), 33.8 (C-21), 32.9 (C-22), 28.8 (C-23), 16.9 (C-24), 15.3 (C-25), 18.1 (C-26), 25.8 (C-27), 181.6 (C-28), 33.0 (C-29), 23.6 (C-30), 171.3 (C-1'), 21.2 (C-2')。其波谱数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **12** 为 3-*O*-乙酰齐墩果酸。

化合物 **13**: 白色蜡状固体。EI-MS m/z : 476, 448, 420, 125, 111, 97, 85, 71, 57, 呈现长链脂肪醇的裂解特征。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.98 (2H, brs, -CH₂OH), 1.29 [64H, m, -(CH₂)₃₂], 0.92 (3H, brs, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 62.5 (-CH₂OH), 34.5 (C-2), 32.1 (C-3), 30.6 (C-4~C-31), 27.3 (C-32), 23.6 (C-33), 14.5 (C-34)。其波谱数据与

文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **13** 为正三十四烷醇。

化合物 **14**: 无色针状晶体 (乙醇), mp 197~199 °C。EI-MS m/z : 426 $[M]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 1.13 (3H, s, 27-CH₃), 0.99 (3H, s, 23-CH₃), 0.96 (3H, s, 26-CH₃), 0.93 (3H, s, 25-CH₃), 0.87 (3H, s, 30-CH₃), 0.87 (3H, s, 29-CH₃), 0.83 (3H, s, 28-CH₃), 0.79 (3H, s, 24-CH₃), 3.25 (1H, m, H-3), 5.14 (1H, t, J = 7.0 Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.7 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 39.8 (C-4), 55.1 (C-5), 18.4 (C-6), 32.6 (C-7), 38.8 (C-8), 47.6 (C-9), 36.9 (C-10), 23.5 (C-11), 121.7 (C-12), 145.1 (C-13), 41.7 (C-14), 26.1 (C-15), 26.9 (C-16), 32.5 (C-17), 47.2 (C-18), 46.8 (C-19), 31.1 (C-20), 34.7 (C-21), 37.1 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 15.6 (C-25), 16.8 (C-26), 26.0 (C-27), 28.4 (C-28), 33.3 (C-29), 23.7 (C-30)。其波谱数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **14** 为 β -香树脂醇。

化合物 **15**: 白色片状结晶 (甲醇), mp 298~300 °C。EI-MS m/z : 574 $[M]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 3.36 (1H, m, H-3), 5.04 (1H, brs, H-7), 0.60 (3H, s, H-18), 0.74 (3H, s, H-19), 1.04 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 5.15 (1H, dd, J = 15.0, 8.4 Hz, H-22), 5.06 (1H, dd, J = 15.0, 8.4 Hz, H-23), 0.81 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-26), 0.86 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-27), 0.83 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-29), 4.38 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 37.2 (C-1), 31.9 (C-2), 79.0 (C-3), 34.3 (C-4), 40.2 (C-5), 29.8 (C-6), 117.3 (C-7), 139.5 (C-8), 49.4 (C-9), 34.3 (C-10), 21.5 (C-11), 39.4 (C-12), 43.2 (C-13), 55.1 (C-14), 23.0 (C-15), 28.5 (C-16), 55.9 (C-17), 12.3 (C-18), 13.0 (C-19), 40.9 (C-20), 21.2 (C-21), 138.2 (C-22), 129.5 (C-23), 51.3 (C-24), 31.9 (C-25), 21.5 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29), 101.2 (C-1'), 73.5 (C-2'), 73.8 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.0 (C-5'), 63.4 (C-6')。其波谱数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定化合物 **15** 为 α -菠菜甾醇-3- O - β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 **16**: 黄色粉末, mp 183~185 °C。¹H-NMR (600 Hz, MeOD) δ : 7.73 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.63 (1H, dd, J = 2.4, 8.4 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz,

MeOD) δ : 158.6 (C-2), 135.6 (C-3), 179.4 (C-4), 163.0 (C-5), 100.0 (C-6), 166.1 (C-7), 94.9 (C-8), 159.3 (C-9), 104.7 (C-10), 123.1 (C-1'), 116.1 (C-2'), 145.9 (C-3'), 148.8 (C-4'), 117.7 (C-5'), 123.6 (C-6'), 102.4 (C-1''), 105.6 (C-1''')。其波谱数据与文献报道基本一致^[29], 故鉴定化合物 **16** 为芦丁。

参考文献

- [1] 王任翔, 梁佳华. 毛仔金花和龙州金花茶的细胞学研究 [J]. 广西师范大学学报: 自然科学版, 1994, 12(4): 76-80.
- [2] 傅立国. 中国植物红皮书-稀有濒危植物 (第一册) [M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [3] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物科属检索表 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [4] 黄燮才. 金花茶开发利用概况及前景预测 [J]. 中国医药信息杂志, 1994, 1(6): 10-11.
- [5] 梁机, 杨振德, 黄素梅. 八种金花茶植物可溶性蛋白质电泳分析及其亲缘关系初探 [J]. 广西农业大学学报, 1998, (S1): 1-5.
- [6] 黄燮才. 广西药用植物补给补遗 [J]. 广西科学, 1999, 6(1): 75-79.
- [7] 王知登, 熊永革. 油茶皂苷对血清胆固醇浓度的影响 [J]. 贵州医药, 1988, 12(4): 222-223.
- [8] Hong C Y, Wang C P, Lo Y C, et al. Effect of flavan-3- O -tannins purified from *Camellia sinensis* on lipidation of rat heart mitochondria [J]. *Am J Chin Med*, 1994, 22(3/4): 285-289.
- [9] Gomes A, Vefasiromni J R, Das M, et al. Anti-hypoglycemic effect of black tea *Camellia sinensis* in rat [J]. *J Ethnopharmacol*, 1995, 45(3): 223-226.
- [10] 陈永欣, 吕淑娟, 韦锦斌. 金花茶化学成分和药理作用研究进展 [J]. 广西中医药, 2013, 36(1): 4-6.
- [11] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (第3卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [12] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准 (第2册) [M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 1996.
- [13] 韩立春, 石丽颖, 于大永, 等. 金花茶种子对激素相关性肿瘤体外抑制作用的实验研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(12): 3146-3148.
- [14] 周洁洁, 莫建光, 陈秋虹, 等. 长柱金花茶化学成分研究 [J]. 广西科学, 2015, 22(6): 637-640.
- [15] 覃祖前, 莫建光, 刘布鸣, 等. GC-MS 分析长柱金花茶脂溶性成分 [J]. 安徽农业科学, 2013, 41(36): 14053-14054.
- [16] 贾陆, 敬林林, 周胜安, 等. 地桃花化学成分研究 I. 黄酮类化学成分 [J]. 中国医药工业杂志, 2009, 40(9): 662-665.

- [17] Piccinelli A L, De Simone F, Passi S, *et al.* Phenolic constituents and antioxidant activity of *Wendita calysina* leaves (Burrito), a folk paraguayana tea [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(19): 5863-5868.
- [18] Hattori M, Huang X L, Che Q M, *et al.* 6-Hydroxykaempferol and its glycosides from *Carthamus tinctorius* petals [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(11): 4001-4004.
- [19] 吴新安, 赵毅民. 骨碎补化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(6): 443-444.
- [20] 李兴玉, 龙春林, 郭 蓉, 等. 中华山蓼化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(5): 816-820.
- [21] 彭 晓, 于大永, 冯宝民, 等. 金花茶花化学成分的研究 [J]. 广西植物, 2011, 31(4): 550-553.
- [22] 李 伟, 时圣明, 唐 云, 等. 合子草化学成分的研究 (I) [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2143-2147.
- [23] 单 晶, 王晓中, 马彦冬, 等. 九里香叶黄酮类成分的研究 (I) [J]. 中国药理学杂志, 2015, 45(24): 1910-1912.
- [24] Ahond A, Guilhem J, Hurtado J, *et al.* Bubbialine et bubbialidine, alcaloides nouveaux extraits de *Zygogynum pauciflorum* [J]. *J Nat Prods*, 1990, 53(4): 875-881.
- [25] 李路军, 杜 鹏, 张 鹏, 等. 榕叶冬青叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(5): 519-523.
- [26] 刘旭阳, 谢郁峰, 张 慧, 等. 多枝雾水葛化学成分 (I) [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(6): 43-47.
- [27] 王 玘, 陈 刚, 乔 莉, 等. 地梢瓜果实化学成分的研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2007, 17(2): 101-103.
- [28] Nusrat J, Wasim A, Abdul M. New steroidal glycosides from *Mimusops Elengi* [J]. *J Nat Prods*, 1995, 58(8): 1244-1247.
- [29] 张忠立, 左月明, 徐 璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.