

鹧鸪茶化学成分研究

陈德力, 郑 威, 冯 剑, 刘洋洋*

中国医学科学院 北京协和医学院药用植物研究所海南分所, 海南 海口 570311

摘要: 目的 研究鹧鸪茶 *Mallotus furetianus* 树叶化学成分。方法 综合采用硅胶柱色谱、反相柱色谱及制备 HPLC 色谱等方法进行分离纯化, 利用紫外、质谱及核磁共振谱等方法鉴定化合物的结构。结果 从鹧鸪茶叶 50% 乙醇提取物中分离得到了 15 个多酚类化合物和 1 个生物碱, 分别鉴定为 3-羟基-4,5(*R*)-二甲基-2(5*H*)-呋喃酮 (1)、没食子酸 (2)、3,4,8,9,10-五羟基二苯并 [b,d] 吡喃-6-酮 (3)、表儿茶素 (4)、儿茶素 (5)、山柰酚-3-*O*-洋槐糖苷 (6)、洋芹素 (7)、2-羟基丁二酸 (8)、5-羟甲基糠酸 (9)、没食子酸甲酯 (10)、咖啡酸 (11)、丹参素 (12)、diolmycin B2 (13)、oresbiusin A (14)、3,4-二羟基苯基-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (15)、焦谷氨酸 (16)。结论 化合物 7~16 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 4~16 为首次从鹧鸪茶中分离得到。

关键词: 鹧鸪茶; 多酚; 生物碱; 洋芹素; 丹参素; 焦谷氨酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)23-4851-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.23.005

Chemical constituents from *Mallotus furetianus*

CHEN De-li, ZHENG Wei, FENG Jian, LIU Yang-yang

Hainan Branch Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Haikou 570311, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Mallotus furetianus*. **Methods** The constituents were isolated and purified by silica gel chromatography and HPLC repeatedly, and the structures were identified by spectra analysis and chemical methods. **Results** Sixteen compounds were isolated from the leaves of *M. furetianus*, the structures were identified as 3-hydroxy-4,5(*R*)-dimethyl-2(5*H*)-furanone (1), gallic acid (2), 3,4,8,9,10-pentahydroxydibenzo [b, d] pyran-6-one (3), epicatechin (4), catechin (5), kaempferol-3-*O*-robinobioside (6), apigenin (7), 2-hydroxysuccinic acid (8), 5-hydroxymethylfuroic acid (9), gallic acid methyl ester (10), caffeic acid (11), tanshinol (12), diolmycin B2 (13), oresbiusin A (14), 3,4-dihydroxyphenyl-β-*D*-glucopyranoside (15), and (2*S*)-pyroglutamic acid (16). **Conclusion** Compounds 7—16 are obtained from the genus of *Mallotus* for the first time, and compounds 4—16 are obtained from *M. furetianus* for the first time.

Key words: *Mallotus furetianus* Muell.; phenols; alkaloid; apigenin; tanshinol; (2*S*)-pyroglutamic acid

鹧鸪茶 *Mallotus furetianus* Muell. 又名山苦茶, 为大戟科 (Euphorbiaceae) 野桐属 *Mallotus* Lour. 植物, 在海南有上千年的食用历史, 主要分布于海南的山区、丘陵以及沿海地区, 尤以万宁东山岭为盛, 是海南的一种极具民族特色和地域特色的代茶饮料植物和药用植物^[1-2]。鹧鸪茶叶, 味甘, 是一种野生茶叶。此茶甘冽爽口, 并有好闻的药香, 具有清热解毒、消食利胆、降压、减肥、健脾、养胃之效,

还可防治感冒, 被历代文人墨客誉为“灵芝草”^[3-4]。海南素有“长寿岛”“健康岛”之美称, 鹧鸪茶又为海南民间常用饮品, 具有悠久的饮用史, 其无不与海南人民的长寿与健康相关。现代化学及药理研究表明^[3-8], 鹧鸪茶含有丰富的酚酸、多糖、三萜等药效成分, 且其提取物具有利胆、镇痛、抗动脉粥样硬化、抗菌、抗病毒、抗疲劳、抗氧化、提高免疫力以及改善记忆力等药理活性。为充分开发及利用

收稿日期: 2017-06-20

基金项目: 海南省自然科学基金创新研究团队项目 (2017CXTD022); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (2013HNB02)

作者简介: 陈德力 (1987—), 男, 湖北随州人, 助理研究员, 硕士, 主要从事中药及天然药物研究与开发。

Tel: 13627547028 E-mail: chendeli9999@163.com

*通信作者 刘洋洋 (1985—), 男, 江西吉安人, 副研究员, 主要从事南药研究与开发。E-mail: eadchris@163.com

其资源,本课题组对鹧鸪茶树叶的化学成分进行了研究,从鹧鸪茶树叶 50%乙醇提取物中分离得到 15 个多酚类和 1 个生物碱类化合物,分别鉴定为 3-羟基-4,5(*R*)-二甲基-2(5*H*)-呋喃酮 [3-hydroxy-4,5(*R*)-dimethyl-2(5*H*)-furanone, **1**]、没食子酸 (gallic acid, **2**)、3,4,8,9,10-五羟基二苯并 [b,d] 吡喃-6-酮 (3,4,8,9,10-pentahydroxydibenzo [b,d] pyran-6-one, **3**)、表儿茶素 (epicatechin, **4**)、儿茶素 (catechin, **5**)、山柰酚-3-*O*-洋槐糖苷 (kaempferol-3-*O*-robinobioside, **6**)、洋芹素 (apigenin, **7**)、2-羟基丁二酸 (2-hydroxysuccinic acid, **8**)、5-羟甲基糠酸 (5-hydroxymethylfuroic acid, **9**)、没食子酸甲酯 (gallic acid methyl ester, **10**)、咖啡酸 (caffeic acid, **11**)、丹参素 (tanshinol, **12**)、diolmycin B2 (**13**)、oresbiusin A (**14**)、3,4-二羟基苯基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (3,4-dihydroxyphenyl- β -*D*-glucopyranoside, **15**)、焦谷氨酸 [(2*S*)-pyroglutamic acid, **16**]。其中,化合物 **7**~**16** 为首次从该属植物中分离得到,化合物 **4**~**16** 为首次从鹧鸪茶中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 600 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); BS110S 分析天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司); 大连依利特高效液相色谱仪 (P230 高压半制备), 含二极管阵列大连检测器 (依利特 DAD230⁺); RE-5299 型旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂); 超声波清洗仪 (深圳市洁盟清洗设备有限公司)。色谱柱为 SB-Phenyl (250 mm $\times$ 9.4 mm, 5 μ m, 安捷伦公司); YMC C₁₈ 填料 (10 μ m, 日本 YMC 公司); 柱色谱用硅胶 (100~200、200~300 目), 薄层色谱用硅胶 G、H、GF₂₅₄ (青岛海洋化工有限公司); 常规试剂均为国产分析纯, 娃哈哈纯净水。

鹧鸪茶于 2015 年 8 月采购于万宁市兴隆镇集市, 经中国医学科学院药用植物研究所海南分所李榕涛副研究员鉴定为鹧鸪茶 *Mallotus furetianus* Muell. 的树叶。

2 提取与分离

取干燥的鹧鸪茶树叶 (7.0 kg) 粉碎, 过 80 目筛, 药材粉末加 10 倍体积 50%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压回收溶剂, 浓缩后得总浸膏 865.0 g。总浸膏用水分散后, 依次采用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯萃取分段, 最终得到石

油醚部位浸膏 24.7 g、二氯甲烷部位浸膏 32.5 g、醋酸乙酯部位浸膏 105.4 g。

取鹧鸪茶醋酸乙酯部位浸膏 80.0 g, 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 所得流分经 TLC 薄层色谱合并得 Fr. EA~EF 部位。取 Fr. EB (19.8 g) 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-醋酸乙酯 (95:5 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, 所得流分经 TLC 薄层色谱合并得 Fr. EB-1~EB-4 部位。Fr. EB-1 经反相 C₁₈ 常压柱色谱, 以甲醇-水 (20:80 $\rightarrow$ 100:0) 梯度洗脱。取 20%甲醇-水洗脱部位为 Fr. EBA (2.5 g), 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (99:1 $\rightarrow$ 80:20) 梯度洗脱, 得 40 个流分, 经 TLC 薄层色谱合并得 5 个部位。取 Fr. EBA-1-7 经苯基柱色谱, 甲醇-水系统 (15:85, 0.1%甲酸) 等度洗脱, 半制备高效液相分离纯化, 得到化合物 **1** (8.9 mg)、**3** (13.2 mg)、**6** (10.8 mg)、**7** (18.2 mg) 和 **15** (9.2 mg)。取 Fr. EBA-8-15 经苯基柱色谱, 甲醇-水系统 (15:85, 0.1%甲酸) 等度洗脱, 半制备高效液相分离纯化, 得到化合物 **8** (36.4 mg)、**10** (20.9 mg)、**13** (5.1 mg)、**14** (14.8 mg) 和 **16** (14.1 mg)。取 Fr. EBA-16-18 经苯基柱色谱, 甲醇-水系统 (15:85, 0.1%甲酸) 等度洗脱, 半制备高效液相分离纯化, 得到化合物 **9** (9.9 mg)、**11** (11.0 mg)、**12** (19.9 mg)。取 Fr. EBA-19-29 经苯基柱色谱, 甲醇-水系统 (25:75, 0.1%甲酸) 等度洗脱, 半制备高效液相分离纯化, 得到化合物 **2** (11.8 mg)、**4** (16.4 mg) 和 **5** (18.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状液体, ¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 1.46 (3H, d, J = 9.0 Hz, 5-CH₃), 1.89 (3H, s, 4-CH₃), 4.98 (1H, q, J = 9.0 Hz, H-5), 7.10 (1H, s, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 134.2 (C-3), 138.5 (C-4), 78.0 (C-5), 9.8 (5-CH₃), 17.9 (4-CH₃), 171.2 (C = O)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **1** 为 3-羟基-4,5(*R*)-二甲基-2(5*H*)-呋喃酮。

化合物 **2**: 无色针状晶体 (甲醇), ¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 12.27 (1H, brs, -COOH), 9.18 (1H, s, 4-OH), 9.30 (2H, s, 3, 5-OH), 7.08 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 120.1 (C-1), 108.8 (C-2, 6), 144.8 (C-3, 5), 137.8 (C-4), 168.2 (C = O)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **2** 为没食子酸。

化合物 **3**: 无色针状晶体(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 6.82 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-5), 7.46 (1H, s, H-6), 7.15 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 161.6 (C = O), 139.5 (C-2), 126.8 (C-2a), 133.2 (C-3), 146.4 (C-4), 113.1 (C-5), 122.0 (C-6), 117.8 (C-7), 115.1 (C-7a), 146.0 (C-8), 140.5 (C-9), 143.4 (C-10), 108.9 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 3,4,8,9,10-五羟基二苯并 [b, d] 吡喃-6-酮。

化合物 **4**: 无色针状晶体(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.70 (1H, s, H-2), 3.98 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-3), 2.65 (1H, dd, $J = 6.0, 18.6$ Hz, H-4a), 2.45 (1H, dd, $J = 4.2, 18.6$ Hz, H-4b), 5.72 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-6), 5.90 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-8), 6.62 (2H, s, H-5', 6'), 6.85 (1H, s, H-2'), 8.70 (1H, s, 3'-OH), 8.81 (1H, s, 4'-OH), 7.52 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, 3-OH), 9.12 (1H, s, 5-OH), 8.88 (1H, s, 7-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 78.0 (C-2), 65.0 (C-3), 28.2 (C-4), 98.4 (C-4a), 155.8 (C-5), 93.9 (C-6), 156.2 (C-7), 95.0 (C-8), 156.4 (C-8a), 130.7 (C-1'), 114.8 (C-2'), 144.5 (C-3'), 144.5 (C-4'), 114.7 (C-5'), 118.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为表儿茶素。

化合物 **5**: 无色针状晶体(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 4.54 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-2), 3.98 (1H, m, H-3), 2.82 (1H, dd, $J = 18.6, 7.2$ Hz, H-4a), 2.50 (1H, dd, $J = 18.6, 9.6$ Hz, H-4b), 5.82 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-6), 5.90 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-8), 6.81 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 6.72 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5'), 6.70 (1H, dd, $J = 9.6, 2.4$ Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 82.8 (C-2), 68.9 (C-3), 28.5 (C-4), 99.8 (C-4a), 157.9 (C-5), 96.0 (C-6), 157.5 (C-7), 95.2 (C-8), 156.4 (C-8a), 131.7 (C-1'), 116.2 (C-2'), 146.3 (C-3'), 146.5 (C-4'), 114.9 (C-5'), 119.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为儿茶素。

化合物 **6**: 淡黄色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 8.10 (2H, d, $J = 10.2$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 10.2$ Hz, H-3', 5'), 6.22 (1H, s, H-6), 6.40 (1H, brs, H-8), 5.02 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, Gal-H-1), 4.51 (1H, s, Rha-H-1), 3.73 (1H, dd, $J = 5.6, 10.4$ Hz, Gal-H-6), 3.41 (1H, dd, $J = 6.4, 11.4$ Hz, Gal-H-6), 1.16 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, Rha-H-6), 3.49~3.81 (8H, m,

sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 158.6 (C-2), 135.8 (C-3), 180.2 (C-4), 163.0 (C-5), 100.0 (C-6), 166.4 (C-7), 95.2 (C-8), 159.4 (C-9), 106.2 (C-10), 122.9 (C-1'), 132.6 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 162.2 (C-4'), 104.9 (Gal-C-1), 72.1 (Gal-C-2), 74.9 (Gal-C-3), 70.3 (Gal-C-4), 75.8 (Gal-C-5), 67.7 (Gal-C-6), 102.2 (Rha-C-1), 72.9 (Rha-C-2), 72.4 (Rha-C-3), 74.2 (Rha-C-4), 69.8 (Rha-C-5), 18.3 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚-3-*O*-洋槐糖苷。

化合物 **7**: 淡黄色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 6.77 (1H, s, H-3), 10.37 (1H, s, H-5), 6.18 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 12.98 (1H, s, H-7), 6.47 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 10.84 (1H, s, H-4'), 6.92 (2H, d, $J = 10.2$ Hz, H-3', 5'), 7.89 (2H, d, $J = 10.2$ Hz, H-2', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 121.5 (C-1), 103.1 (C-3), 181.9 (C-4), 99.0 (C-6), 164.1 (C-7), 94.2 (C-8), 164.7 (C-9), 103.8 (C-10), 161.2 (C-4'), 157.5 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 128.9 (C-2', 6')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为洋芹素。

化合物 **8**: 无色针状晶体(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 4.48 (1H, dd, $J = 18.6, 7.8$ Hz, H-2), 2.81 (1H, dd, $J = 18.6, 8.4$ Hz, H-3), 2.65 (1H, s, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 176.4 (C-1), 68.2 (C-2), 40.0 (C-3), 174.2 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为 2-羟基丁二酸。

化合物 **9**: 无色片状晶体(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 7.14 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-3), 6.46 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-4), 4.56 (2H, s, H-5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 160.6 (C-2), 162.4 (C-2'), 119.8 (C-3), 110.4 (C-4), 146.4 (C-5), 57.7 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为 5-羟甲基糠酸。

化合物 **10**: 无色针状晶体(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 7.04 (2H, s, H-2, 6), 3.82 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 169.2 (C = O), 146.7 (C-3, 5), 140.0 (C-4), 121.6 (C-1), 110.2 (C-2, 6), 52.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **10** 为没食子酸甲酯。

化合物 **11**: 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 7.05 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-2), 6.78 (1H, d,

$J = 3.0$ Hz, H-5), 6.94 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-6), 7.52 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-7), 6.22 (1H, dd, $J = 14.4, 3.6$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 126.4 (C-1), 115.1 (C-2), 145.8 (C-3), 145.6 (C-4), 115.1 (C-5), 121.4 (C-6), 148.1 (C-7), 114.2 (C-8), 169.7 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **11** 为咖啡酸。

化合物 **12**: 无色针状晶体(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 6.79 (1H, s, H-2), 6.80 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-5), 6.68 (1H, s, H-6), 3.05 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-7a), 2.75 (1H, s, H-7b), 3.89 (1H, s, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 131.0 (C-1), 117.9 (C-2), 146.2 (C-3), 144.5 (C-4), 115.9 (C-5), 124.1 (C-6), 34.1 (C-7), 74.2 (C-8), 174.2 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **12** 为丹参素。

化合物 **13**: 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 2.80 (2H, dd, $J = 14.4, 7.8$ Hz, H-1, 4), 2.95 (2H, dd, $J = 14.4, 7.2$ Hz, H-1, 4), 3.66 (2H, ddd, $J = 7.8, 6.6, 3.6$ Hz, H-2, 3), 6.68 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2'), 6.96 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 41.1 (C-1, 4), 73.5 (C-2, 3), 157.2 (C-1'), 116.2 (C-2'), 131.7 (C-3'), 131.7 (C-4')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **13** 为 diolmycin B2。

化合物 **14**: 浅黄色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 6.67 (1H, s, H-2'), 6.66 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.52 (1H, dd, $J = 7.8, 3.0$ Hz, H-6'), 4.29 (1H, dd, $J = 8.4, 6.0$ Hz, H-2), 3.68 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 2.89 (1H, dd, $J = 13.2, 3.6$ Hz, H-3 α), 2.77 (1H, dd, $J = 13.2, 7.2$ Hz, H-3 β); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 130.0 (C-1'), 117.8 (C-2'), 146.3 (C-3'), 145.3 (C-4'), 116.4 (C-5'), 122.0 (C-6'), 176.1 (C-1), 73.6 (C-2), 41.3 (C-3), 52.5 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为 oresbuisin A。

化合物 **15**: 白色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.90 (1H, s, 3-OH), 8.48 (1H, s, 4-OH), 6.60 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 6.48 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 6.32 (1H, dd, $J = 7.8, 2.4$ Hz, H-6), 5.22 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, 2'-OH), 5.00 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, 3'-OH), 4.58 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 4.85 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, 4'-OH), 4.50 (1H, s, 6'-OH), 3.65 (1H, dd, $J = 14.4, 1.8$ Hz, H-6'), 3.44 (1H, m, H-6'), 3.17 (4H, m, H-2'~

5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 150.2 (C-1), 145.6 (C-3), 138.9 (C-4), 115.3 (C-5), 105.9 (C-2), 108.5 (C-6), 101.8 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.7 (C-3'), 70.8 (C-4'), 79.8 (C-5'), 61.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **15** 为 3,4-二羟基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 无色针状晶体(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 4.25 (1H, m, H-2), 2.49 (1H, m, H-3a), 2.30 (1H, m, H-3b), 2.32 (2H, m, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 176.1 ($-\text{COOH}$), 57.4 (C-2), 26.3 (C-3), 30.7 (C-4), 181.3 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **16** 为焦谷氨酸。

参考文献

- [1] 林海, 周升. 海南山苦茶的生物学特性及其生态分布 [J]. 海南大学学报: 自然科学版, 1992, 10(4): 32-34.
- [2] 陈德力, 张小坡, 吴海峰, 等. 野桐属植物化学成分及其药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2248-2264.
- [3] 刘侠, 康胜利, 张俊清, 等. 海南山苦茶的研究进展 [J]. 中国药房, 2007, 18(24): 1901-1902.
- [4] 刘国民, 李娟玲, 王小精, 等. 海南鹧鸪茶的民族植物学研究 [J]. 海南师范大学学报: 自然科学版, 2007, 20(2): 167-172.
- [5] 韩碧群, 彭勇. 山苦茶的应用历史与研究现状 [J]. 中国现代中药, 2013, 15(5): 434-438.
- [6] 宋捷, 张志远. 山苦茶的化学成分和药理作用研究进展 [J]. 中国医院药学杂志, 2016, 36(2): 152-156.
- [7] Liu Y L, Wang L Q, Wu H T, *et al.* Comparison of anti-atherosclerotic effects of two different extracts from leaves of *Mallotus furetianus* [J]. *Asian Pacific J Tropical Med*, 2011, 4(11): 878-882.
- [8] Wei K, Li W, Koike K, *et al.* Two new galloylglucosides from the leaves of *Mallotus furetianus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(6): 776-779.
- [9] 林连波, 符小文, 艾朝晖, 等. 海南山苦茶叶的化学成分研究 I [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(6): 477-479.
- [10] 张思巨, 王怡薇, 刘丽, 等. 锁阳化学成分研究 II [J]. 中国药学杂志, 2007, 42(13): 975-977.
- [11] 冯宁, 卢成淑, 南国, 等. 梔子花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(2): 200-203.
- [12] 徐彦, 吴春蕾, 刘圆, 等. 唐古特雪莲的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(12): 1957-1960.
- [13] 孙爱静, 庞素秋, 王国权. 白及化学成分与抗肿瘤活性

- 研究 [J]. 中国药学杂志, 2016, 51(2): 101-104.
- [14] 陈自占, 李俊, 吴强, 等. 鹊肾树树皮的化学成分和抗炎作用研究 [J]. 广西植物, 2011, 31(6): 849-852.
- [15] 杨孟妮, 张慧, 刘娟, 等. 叶下珠化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(20): 3573-3577.
- [16] 谢美萍, 李兰, 鲁安琪, 等. 狗脊中的酚酸及其苷类成分 [J]. 中草药, 2016, 47(2): 194-199.
- [17] 顾晓洁, 李友宾, 李萍, 等. 夏枯草花穗化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(10): 923-925.
- [18] Tabata N, Sunazuka T, Tomoda H, *et al.* Diolmycins, new anticoccidial agents produced by *Streptomyces* sp.II. Structure elucidation of diolmycins A1, A2, B1 and B2, and synthesis of diolmycin A1 [J]. *J Antibiotics*, 1993, 46(5): 762-769.
- [19] Verotta L, Orsini F, Pelizzoni F, *et al.* Polyphenolic glycosides from *African Proteaceae* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(11): 1526-1531.
- [20] 谢国勇, 陈雨洁, 温锐, 等. 德国鸢尾化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(5): 846-850.