

金花茶叶中 1 个新的鞣花酸类化合物

莫建光¹, 陈秋虹¹, 黄艳², 梁霄¹, 柴玲², 刘布鸣^{2*}

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

摘要: 目的 研究金花茶 *Camellia chrysantha* 叶的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、重结晶、制备型高效液相色谱法等现代分离方法和技术对其化学成分进行分离纯化, 并根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从金花茶叶中分离得到了 10 个化合物, 经鉴定分别为 3,4-methylenedioxy-3'-O-methyl-4'-O-(6'-O-acetyl-glucoside) ellagic acid (1)、齐墩果酸 (2)、 α -菠菜甾醇-3-O- β -D-葡萄糖 (3)、正三十二烷醇 (4)、okicamelliaside (5)、6-羟基山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷 (6)、3,4-O,O-次甲基鞣花酸 (7)、鞣花酸-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (8)、3,4-亚甲二氧基-3'-O-甲基-4'-O-葡萄糖苷鞣花酸 (9)、*p*-(羟甲基) 苯酚-5-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基 (1 \rightarrow 2)- β -D-(4-O-对-香豆酰)-吡喃葡萄糖苷 (10)。结论 化合物 1 为新的鞣花酸类化合物, 命名为金花茶素 A, 化合物 4~10 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 金花茶; 鞣花酸; 金花茶素 A; 6-羟基山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷; 鞣花酸-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)01-0075-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.01.010

A new ellagic acid from leaves of *Camellia chrysantha*

MO Jian-guang¹, CHEN Qiu-hong¹, HUANG Yan², LIANG Xiao¹, CHAI Ling², LIU Bu-ming²

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

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the leaves of *Camellia chrysantha*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, recrystallization, preparative HPLC and so on. Their structures were determined by physical constants and spectral analyses. **Results** Ten compounds were isolated and identified as 3,4-methylenedioxy-3'-O-methyl-4'-O-(6'-O-acetyl-glucoside) ellagic acid (1), oleanolic acid (2), α -spinasteryl-3-O- β -D-glycoside (3), *n*-dotriacontanol (4), okicamelliaside (5), 6-hydroxy-kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside (6), 3,4-O,O-methylidene-ellagic acid (7), ellagic acid-4-O- β -D-glucopyranoside (8), 3,4-methylenedioxy-3'-O-methyl-4'-O-glucoside ellagic acid (9), and *p*-(hydroxymethyl) phenol 5-O- β -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2)- β -D-(4-O-*p*-coumaryl)-glucopyranoside (10). **Conclusion** Compound 1 is a new ellagic acid named camellia A. Compounds 4—10 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Camellia chrysantha* (Hu) Tuyama; ellagic acids; camellia A; 6-hydroxy-kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside; ellagic acid-4-O- β -D-glucopyranoside

金花茶 *Camellia chrysantha* (Hu) Tuyama 是山茶科 (Theaceae) 山茶属 *Camellia* L. 金花茶组植物, 叶是茶饮或药用的主要部位, 据《广西中药材标准》《现代本草纲目》等记载, 可用于防治咽喉炎、肾炎、痢疾、肿瘤、便血、高血压和月经不调等病症, 富含黄酮类^[1-3]、皂苷类^[4-5]、茶多酚^[6-8]、茶多糖^[9-11]

等多种生物活性成分及十余种对人体有重要保健价值的微量元素, 具有抗肿瘤^[12-13]、抗氧化^[14-15]、调血脂^[16]、降血糖^[17]、抗过敏^[18]、抗皮肤光老化^[19]以及抑菌^[20]等药理作用。为了更加深入研究金花茶的化学成分, 阐明其药效物质基础, 为新药开发提供依据, 本实验对金花茶叶乙醇提取物的化学成分

收稿日期: 2017-08-22

基金项目: 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: 莫建光 (1955—), 男, 教授级高级工程师, 主要研究方向为天然产物提取、分离和技术标准研究。E-mail: bhl0771@163.com

*通信作者 刘布鸣 (1956—), 男, 研究员, 从事中药、天然药物化学成分与质量标准研究工作。E-mail: liubuming@aliyun.com

进行研究,从中分离得到 10 个化合物,分别鉴定为 3,4-methylenedioxy-3'-*O*-methyl-4'-*O*-(6'-*O*-acetylglucoside) ellagic acid (**1**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **2**)、 α -菠菜甾醇-3-*O*- β -*D*-葡萄糖 (α -spinasteryl-3-*O*- β -*D*-glycoside, **3**)、正三十二烷醇 (*n*-dotriacontanol, **4**)、okicamelliaside (**5**)、6-羟基山柰酚-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (6-hydroxy-kaempferol-3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **6**)、3,4-*O,O*-次甲基鞣花酸 (3,4-*O,O*-methylidene-ellagic acid, **7**)、鞣花酸-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (ellagic acid-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **8**)、3,4-亚甲二氧基-3'-*O*-甲基-4'-*O*-葡萄糖苷鞣花酸 (3,4-methylenedioxy-3'-*O*-methyl-4'-*O*-glucoside ellagic acid, **9**)、*p*-(羟甲基)苯酚-5-*O*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖基 (1 \rightarrow 2)- β -*D*-(4-*O*-对-香豆酰)-吡喃葡萄糖苷 [*p*-(hydroxymethyl) phenol 5-*O*- β -*D*-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2)- β -*D*-(4-*O*-*p*-coumaryl)-glucopyranoside, **10**]。其中,化合物 **1** 为新的鞣花酸类化合物,命名为金花茶素 A,化合物 **4**~**10** 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Finnigan Trace DSQ 四级杆质谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司); Thermo fisher Q Exactive Focus 高分辨质谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司); Bruker Dre-600 MHz 核磁共振仪、TENSOR27 红外光谱仪 (布鲁克公司); Waters 2545-2767-2489 制备型高效液相色谱仪 (美国沃特世公司); 岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计 (日本岛津公司); 柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 凝胶为 Pharmacia 公司生产; D101 大孔树脂 (HG 2-885-76) 为天津市光复精细化工研究所生产; 石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇、甲醇均为分析纯。

金花茶鲜叶于 2012 年 7 月采集于广西防城港市,经广西中医药研究院中药资源研究所赖茂祥研究员鉴定为山茶科山茶属金花茶组植物金花茶 *Camellia chrysantha* (Hu) Tuyama, 阴干备用。

2 提取与分离

金花茶鲜叶阴干后剪碎,称定 10 kg,经 95% 乙醇回流提取 3 次,每次提取 3 h,滤过,合并提取液,减压回收溶剂,浓缩液经水浴挥干至无醇味,干燥后得总浸膏。将乙醇提取物用水悬浮后,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取,回收溶剂,得石油醚部位 360 g、氯仿部位 46 g、醋酸乙酯部位 86 g 和正丁醇部位 265 g。取醋酸乙酯部位与正丁醇部位采用大孔树脂柱色谱、硅胶柱色谱、

Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、重结晶及制备型 HPLC 等分离手段进行成分分离,梯度洗脱,通过薄层色谱检测,合并相同流分,反复分离纯化得到化合物 **1** (5 mg)、**2** (300 mg)、**3** (200 mg)、**4** (50 mg)、**5** (4 mg)、**6** (5 mg)、**7** (20 mg)、**8** (50 mg)、**9** (6 mg)、**10** (4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 360, 349, 249; HR-ESI-MS m/z : 533.092 71 [$M+H$]⁺ (计算值 533.092 58, C₂₄H₂₁O₁₄), 329.028 93 [$M-C_8H_{11}O_6+H$]⁺ (C₁₆H₉O₈), 推测其分子式为 C₂₄H₂₀O₁₄, 不饱和度为 14。IR 显示该化合物结构中含有羟基 (3 452 cm⁻¹)、甲基 (2 922 cm⁻¹)、次甲基 (2 853 cm⁻¹)、酯羰基 (1 747 cm⁻¹)、内酯羰基 (1 647 cm⁻¹) 和苯环 (1 611、1 476 cm⁻¹)。

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中 (表 1) 显示表 1 化合物 **1** 的 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) 数据

Table 1 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) spectral data of compound 1

碳位	δ_c	δ_H
1	111.9	
2	131.6	
3	138.5	
3a	104.5	6.40 (2H, s)
4	150.7	
5	104.2	7.59 (1H, s)
6	115.7	
6a	157.7	
1'	112.7	
2'	141.4	
3'	141.7	
4'	151.9	
5'	112.3	7.85 (1H, s)
6'	113.9	
6a'	158.3	
1''	101.0	5.18 (1H, d, $J=7.3$ Hz)
2''	74.2	3.39 (1H, m)
3''	76.2	3.75 (1H, ddd, $J=7.8, 7.2, 1.8$ Hz)
4''	73.2	3.17 (1H, m)
5''	70.0	3.40 (1H, m), 4.39 (1H, d, $J=10.6$ Hz)
6a''	63.8	4.01 (1H, dd, $J=11.7, 8.1$ Hz)
6b''		4.08 (3H, s)
3'-OCH ₃	61.8	2.04 (3H, s)
O=C-CH ₃	170.5	
O=C-CH ₃	20.5	

示 δ_{H} 7.85 (1H, s)、7.59 (1H, s) 为 2 个芳香单峰质子信号, δ_{H} 6.40 (2H, s) 为亚甲二氧基信号, δ_{H} 5.18 (1H, d, $J=7.2$ Hz) 为糖的端基质子信号, 从偶合常数判断苷键的构型为 β 型, δ_{H} 4.08 (3H, s) 为 1 个甲氧基信号, δ_{H} 3.19~4.39 为糖上氢质子信号, δ_{H} 2.04 (3H, s) 为 1 个甲基信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) 提示有 24 个碳信号, 其中 2 个甲基、2 个亚甲基、7 个次甲基和 13 个季碳信号, δ_{C} 170.5、158.7、158.1 为酯羰基信号, δ_{C} 104.5 为亚甲二氧基的特征信号, δ_{C} 61.8 为 1 个甲氧基信号, δ_{C} 101.0、76.2、74.2、73.2、70.0、63.6 为葡萄糖的 6 个碳特征信号峰, δ_{C} 20.5 为 1 个甲基信号。以上数据提示结构中含有鞣酸骨架和 1 个糖信号。将其 NMR 数据与文献报道^[21]对照, 发现化合物 **1** 与 3,4-methylenedioxy-3'-O-methyl-4'-O-glucoside ellagic acid 相似, 提示两者有相同的骨架结构。进一步比较两者的 NMR 数据, 化合物 **1** 多 1 个酯羰基 (δ_{C} 170.5) 和甲基信号 (δ_{H} 2.04、20.5)。

化合物 **1** 的 HMBC 图谱中(图 1), 显示 H-5 (δ_{H} 7.59) 与 C-3 (δ_{C} 138.5)、C-4 (δ_{C} 150.7)、C-6 (δ_{C} 115.7) 和 C-6a (δ_{C} 157.7) 相关; H-5' (δ_{H} 7.85) 与 C-3' (δ_{C} 141.7)、C-4' (δ_{C} 151.9)、C-6' (δ_{C} 113.9)、C-6'a (δ_{C} 158.3) 和 C-1' (δ_{C} 112.7) 相关; H-3a (δ_{H} 6.40) 与 C-3 (δ_{C} 138.5) 和 C-4 (δ_{C} 150.7) 相关, 说明亚甲二氧基与 C-3 和 C-4 相连; 甲氧基 (δ_{H} 4.08) 与 C-3' (δ_{C} 141.7) 有远程相关, 说明甲氧基连接在 C-3' 上; H-1'' (δ_{H} 5.18) 与 C-4' (δ_{C} 151.9) 有远程相关, 说明糖是连接在 C-4' 上; H-6b'' (δ_{H} 4.01) 与酯羰基 (δ_{C} 170.5) 有相关, 说明酯羰基 (δ_{C} 170.5) 是连接在糖的 C-6'' 上; 甲基 (δ_{H} 2.04) 与酯羰基 (δ_{C} 170.5) 有相关, 说明甲基连接在酯羰基上。综上所述, 最终确定了化合物 **1** 的结构为 3,4-methylenedioxy-3'-O-methyl-4'-O-(6'-O-acetyl-glucoside) ellagic acid, 经检索确定为 1 个鞣酸类新化合物, 命名为金花茶素 A。

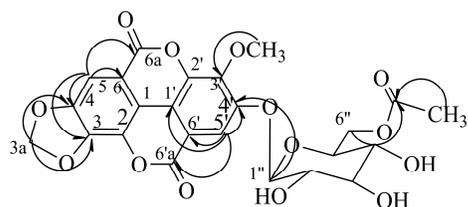


图 1 化合物 **1** 的主要 HMBC 相关
Fig. 1 Key HMBC of compound **1**

化合物 **2**: 白色针晶(氯仿)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 显示在高场区有 7 个甲基信号 δ_{H} 1.12 (3H, s)、0.99 (3H, s)、0.93 (3H, s)、0.91 (3H, s)、0.90 (3H, s)、0.77 (3H, s)、0.74 (3H, s)。低场区显示 1 个烯氢信号 δ_{H} 5.27 (1H, brs), 提示结构中含有 1 个双键。此外, 还有 1 个连氧次甲基信号 δ_{H} 3.22 (1H, dd, $J=4.5, 2.5$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 37.2 (C-1), 27.3 (C-2), 79.1 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.4 (C-6), 32.7 (C-7), 39.4 (C-8), 47.7 (C-9), 37.2 (C-10), 23.0 (C-11), 122.7 (C-12), 143.7 (C-13), 41.7 (C-14), 27.9 (C-15), 23.5 (C-16), 46.6 (C-17), 41.0 (C-18), 46.0 (C-19), 30.8 (C-20), 33.9 (C-21), 32.5 (C-22), 28.2 (C-23), 15.7 (C-24), 15.4 (C-25), 17.3 (C-26), 26.1 (C-27), 183.7 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30)。以上波谱数据结合文献报道^[22], 与齐墩果酸对照品共薄层斑点单一, 故鉴定化合物 **2** 为齐墩果酸。

化合物 **3**: 白色鳞状结晶(氯仿-石油醚)。EI-MS m/z : 448 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 421, 407, 393, 153, 139, 125, 111, 97, 69, 呈 14 等差递减, 提示分子为长链脂肪醇结构。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.64 (2H, t, $J=6.8$ Hz, CH_2OH), 1.58 (2H, m, $-\text{CH}_2-$), 1.27 (br, s, $n \times -\text{CH}_2-$), 0.9 (3H, t, $J=6.8$ Hz, $-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 63.1 (C-1), 32.8 (C-2), 31.9 (C-3), 29.7, 25.7, 22.7, 14.1 (C-32)。以上波谱数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **3** 为正三十二烷醇。

化合物 **4**: 暗白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 显示在高场区有 6 个甲基信号 δ_{H} 1.10 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-21), 0.92 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-26), 0.91 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-27), 0.89 (3H, m, H-29), 0.74 (3H, s, H-19), 0.60 (3H, s, H-18)。在低场区显示有 3 个烯氢信号, 分别为 δ_{H} 5.23 (1H, m, H-7), 5.20 (1H, m, H-22), 5.09 (1H, dd, $J=15.6, 3.6$ Hz, H-23), 提示该结构含有 2 个双键。 δ_{H} 5.06 (1H, d, $J=7.8$ Hz) 为糖的端基氢信号, 从偶合常数可以判断苷键的构型为 β 型, δ_{H} 3.53 (1H, m) 为含氧次甲基信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 37.1 (C-1), 29.8 (C-2), 78.3 (C-3), 37.1 (C-4), 43.3 (C-5), 29.8 (C-6), 117.7 (C-7), 139.4 (C-8), 49.4 (C-9), 34.5 (C-10), 21.6 (C-11), 41.0 (C-12), 49.4 (C-13), 55.8 (C-14), 21.5 (C-15), 29.8 (C-16), 55.8 (C-17), 12.4 (C-18), 12.9 (C-19), 43.3 (C-20), 21.1 (C-21), 138.5 (C-22), 129.4 (C-23), 55.1 (C-24), 34.3 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0

(C-27), 23.2 (C-28), 12.4 (C-29), 102.1 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.6 (C-4'), 76.9 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上波谱数据与文献报道一致^[24-25], 故鉴定化合物 **4** 为 α -菠菜甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 暗白色粉末。ESI-MS m/z : 475 [M-H]⁻, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) 显示鞣花酸和 1 个糖的信号, δ_H 7.77 (1H, s)、7.47 (1H, s) 为 2 个单氢单峰, δ_H 6.37 (2H, s) 为亚甲二氧基的信号, δ_H 5.00 (1H, d, $J = 7.2$ Hz) 为糖的端基氢信号, 从偶合常数判断苷键的构型为 β 型。 δ_H 3.20~3.70 为糖上氢质子信号。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 115.5 (C-1), 131.6 (C-2), 138.3 (C-3), 150.5 (C-4), 103.9 (C-5), 112.0 (C-6), 158.4 (C-7), 104.4 (C-8), 114.0 (C-1'), 136.2 (C-2'), 141.1 (C-3'), 147.6 (C-4'), 112.0 (C-5'), 107.6 (C-6'), 157.6 (C-7'), 102.2 (C-1''), 73.3 (C-2''), 75.6 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.4 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **5** 为 okicamelliaside。

化合物 **6**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) 低场区 δ_H 13.00 (1H, s) 为 5 位的活泼羟基信号。芳香区 δ_H 7.87 (2H, d, $J = 8.4$ Hz)、6.82 (2H, d, $J = 8.4$ Hz) 为 1 组 AA'BB' 偶合的苯环质子信号, 说明 B 环为 4' 位取代, δ_H 6.40 (1H, s) 为 A 环 8 位氢质子信号, δ_H 5.01 (1H, d, $J = 7.0$ Hz) 为糖的端基氢信号。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.7 (C-2), 133.3 (C-3), 177.3 (C-4), 147.6 (C-5), 128.8 (C-6), 152.6 (C-7), 94.4 (C-8), 149.8 (C-9), 105.9 (C-10), 122.4 (C-1'), 133.3 (C-2'), 114.1 (C-3'), 160.8 (C-4'), 114.1 (C-5'), 133.3 (C-6'), 101.3 (C-1''), 73.0 (C-2''), 79.7 (C-3''), 71.0 (C-4''), 78.0 (C-5''), 62.8 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **6** 为 6-羟基山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) 显示 δ_H 7.45 (1H, s), 7.32 (1H, s) 为 2 个单氢单峰, δ_H 6.33 (2H, s) 为亚甲二氧基的信号。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 117.5 (C-1), 132.2 (C-2), 138.4 (C-3), 150.1 (C-4), 103.8 (C-5), 111.8 (C-6), 160.0 (C-7), 104.4 (C-8), 113.0 (C-1'), 136.5 (C-2'), 138.5 (C-3'), 149.8 (C-4'), 112.2 (C-5'), 109.5 (C-6'), 158.9 (C-7')。以上波谱数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **7** 为 3,4-O,O'-次甲基鞣花酸。

化合物 **8**: 淡黄色粉末。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) 低场区出现 4 个氢信号, 分别为 2 个苯环

上单氢单峰 δ_H 7.60 (1H, s)、 δ_H 7.79 (1H, s) 和 2 个羟基氢质子信号 δ_H 8.74 (1H, s)、8.54 (1H, s); δ_H 6.28 (1H, brs) 为糖的端基氢信号; δ_H 4.20~4.60 为糖上氢质子信号。¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 115.0 (C-1), 139.0 (C-2), 139.0 (C-3), 150.2 (C-4), 113.5 (C-5), 110.5 (C-6), 158.6 (C-7), 108.2 (C-1'), 137.9 (C-2'), 135.7 (C-3'), 149.3 (C-4'), 115.0 (C-5'), 108.8 (C-6'), 160.2 (C-7'), 104.0 (C-1''), 75.4 (C-2''), 77.1 (C-3''), 71.2 (C-4''), 78.4 (C-5''), 61.6 (C-6'')。以上波谱数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **8** 为鞣花酸-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) 显示鞣花酸和 1 个糖的信号, δ_H 8.46 (1H, s), 7.75 (1H, s) 为 2 个单氢单峰, δ_H 6.33 (2H, s) 为亚甲二氧基的信号, δ_H 5.90 (1H, d, $J = 5.5$ Hz) 为糖的端基氢信号, 从偶合常数判断苷键的构型为 β 型。 δ_H 4.24 (3H, s) 三质子单峰为 1 个甲氧基信号。 δ_H 4.10~4.70 为糖上氢质子信号。DEPT 谱中显示了 1 个甲基信号、2 个亚甲基信号和 7 个次甲基信号。¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 112.6 (C-1), 132.1 (C-2), 138.9 (C-3), 151.2 (C-4), 104.4 (C-5), 115.9 (C-6), 158.1 (C-7), 104.7 (C-8), 113.3 (C-1'), 142.1 (C-2'), 142.7 (C-3'), 153.0 (C-4'), 113.4 (C-5'), 114.0 (C-6'), 158.7 (C-7'), 102.8 (C-1''), 78.4 (C-2''), 79.1 (C-3''), 74.7 (C-4''), 70.9 (C-5''), 62.2 (C-6''), 61.8 (OCH₃)。以上波谱数据结合文献报道^[21], 鉴定化合物 **9** 为 3,4-亚甲二氧基-3'-O-甲基-4'-O-葡萄糖苷鞣花酸。

化合物 **10**: 黄色油状物。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) 显示 6 个烯氢信号, 其中 δ_H 7.95 (2H, d, $J = 8.4$ Hz)、 δ_H 6.84 (2H, d, $J = 8.4$ Hz) 为 1 组 AA'BB' 系统, 其中 δ_H 7.42 (2H, d, $J = 8.4$ Hz)、6.77 (2H, d, $J = 8.4$ Hz) 为另一组 AA'BB' 系统, δ_H 7.61 (2H, d, $J = 16.2$ Hz)、6.30 (2H, d, $J = 16.2$ Hz) 为 1 对反式双键上的 2 个氢信号。 δ_H 5.64 (1H, s)、5.17 (1H, s) 为 2 个糖质子信号; ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 131.1 (C-1), 116.3 (C-2, 6), 131.3 (C-3, 5), 161.4 (C-4), 74.8 (C-7), 100.5 (C-1'), 84.9 (C-2'), 74.6 (C-3'), 71.4 (C-4'), 77.7 (C-5'), 62.4 (C-6'), 104.9 (C-1''), 74.8 (C-2''), 78.1 (C-3''), 70.0 (C-4''), 78.4 (C-5''), 62.5 (C-6''), 127.3 (C-1'''), 116.8 (C-2''', 6'''), 132.2 (C-3''', 5'''), 161.6 (C-4'''), 115.1 (C-7'''), 147.2 (C-8'''), 168.5 (C-9''')。以上波谱数据与文献报道一

致^[30], 故鉴定化合物 **10** 为 *p*-(羟甲基) 苯酚-5-*O*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖基 (1 \rightarrow 2)- β -*D*-(4-*O*-对-香豆酰)-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 陈全斌, 湛志华, 义祥辉. 金花茶抗氧化活性成分提取及其含量测定 [J]. 广西热带农业, 2005, 98(3): 1-2.
- [2] 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.
- [3] Peng X, Yu D Y, Feng B M, *et al.* A new acylated flavonoid glycoside from the flowers of *Camellia nitidissima* and its effect on the induction of apoptosis in human lymphoma U937 cells [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2012, 14(8): 799-804.
- [4] 林华娟, 秦小明, 宁恩创, 等. 金花茶皂甙分离纯化的初步研究 [J]. 广西热带农业, 2009(2): 1-4.
- [5] 曾秋文, 林华娟, 秦小明, 等. 金花茶皂甙的分离纯化研究 [J]. 食品科技, 2010(10): 233-237.
- [6] 颜栋美, 李仁菊. 高效液相色谱法测定金花茶中5种酚类物质的研究 [J]. 河南工业大学学报, 2010, 1(1): 60-60.
- [7] 李仁菊. 广西金花茶中多酚的提取和抗氧化性能研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2007.
- [8] Song L, Wang X, Zheng X, *et al.* Polyphenolic antioxidant profiles of yellow camellia [J]. *Food Chem*, 2011, 129(2): 351-357.
- [9] 韦 璐, 秦小明, 林华娟, 等. 金花茶多糖的降血脂功能研究 [J]. 食品科技, 2008, 33(7): 247-249.
- [10] 田晓春, 秦小明, 林华娟, 等. 金花茶多糖理化性质的研究 [J]. 中国食品学报, 2011, 11(8): 47-52.
- [11] 林华娟, 田晓春, 秦小明, 等. 金花茶多糖单一成分的化学结构特征解析 [J]. 食品科学, 2013, 34(3): 141-146.
- [12] Zhu H, Zhao X, Sripanidkulchai B, *et al.* Antioxidative and cytotoxic effect of the extract from *Camellia nitidissima* Chi [J]. *Isan J Pharm Sci*, 2013, 7(1): 11-17.
- [13] 韩立春, 史丽颖, 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] 宁恩创, 辛 明, 韦 璐, 等. 金花茶皂甙的抗氧化活性研究 [J]. 食品科技, 2009(11): 197-199.
- [15] Wan C, Yu Y Y, Zhou S, *et al.* Antioxidant and free radical scavenging activity of *Camellia nitidissima* Chi [J]. *Asian J Chem*, 2011, 23(7): 2893-2897.
- [16] 宁恩创, 秦小明, 杨 宏, 等. 金花茶叶水提物的降脂功能试验研究 [J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2004, 29(4): 350-352.
- [17] 夏 星, 黄嘉骏, 王志萍, 等. 金花茶叶的降血糖作用及急性毒性研究 [J]. 时珍国医国药, 2013, 24(5): 3-4.
- [18] 王永奇, 彭 晓, 唐 前, 等. 金花茶组植物抗 IgE 介导 I 型过敏反应的活性筛选 [J]. 中南药学, 2009, 7(10): 721-724.
- [19] 王桥妹, 吴君相, 吴建兰, 等. 广西金花茶水提取物对小鼠皮肤光老化防护作用的实验研究 [J]. 医学信息, 2015, 28(16): 15-16.
- [20] 刘炎玲, 傅镜远. 广西金花茶生物学功能作用的研究 [J]. 健康必读, 2011 (11): 347.
- [21] Atta-Ur-Rahman, Ngounou F N, Choudhary M I, *et al.* New antioxidant and antimicrobial ellagic acid derivatives from *Pteleopsis hyloidendron* [J]. *Planta Med*, 2001, 67(4): 335-339.
- [22] 张敬莹, 王世盛, 宋其玲, 等. 糙龙胆地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(1): 24-27.
- [23] 刘 玥, 叶 冠, 崔亚君, 等. 华东蓝刺头地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(1): 18-21.
- [24] 严 岚. 显脉旋覆花的化学成分研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [25] 姜 勇, 刘 蕾, 屠鹏飞. 远志的化学成分研究 III [J]. 中国天然药物, 2003, 1(3): 142-145.
- [26] Onodera K, Tsuha K, Yasumoto-Hirose M, *et al.* Okicamelliaside, an extraordinarily potent anti-degranulation glucoside isolated from leaves of *Camellia japonica* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2010, 74(12): 2532-2534.
- [27] 范 莉, 赵海誉, 濮 润, 等. 红花的黄酮类化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2011, 46(5): 333-337.
- [28] 林隆泽, 宋纯清, 徐任生. 抗癌植物喜树化学成分的研究—V. 喜树果中的其它化学成分 [J]. 化学通报, 1978(6): 7-8.
- [29] 舒积成, 俞桂新, 王峥涛. 番石榴叶中一个新的没食子酰苷类成分 [J]. 药学学报, 2010, 45(3): 334-337.
- [30] Konishi T, Shoji J. Isolation and structures of new phenylpropanoid glycosides, rossicasides B, C and D [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(10): 2807-2815.